

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie



Marie Králová

Ligandy pro multifunkční dvojjaderné komplexy
Ligands for Multifunctional Dinuclear Complexes

Bakalářská práce

Školitel: doc. RNDr. Pavel Vojtíšek, CSc.

Praha, 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků získaných v této práci mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze, dne 7.1. 2019

Marie Králová

Poděkování

Děkuji svému školiteli doc. RNDr. Pavlu Vojtíškovi, CSc. za vedení práce, cenné rady a nekonečnou trpělivost. Dále můj dík patří RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za naměření rentgenových struktur, Jiřímu Urbanovi za pomoc při syntézách, Alanu Liškovi a Martinu Pižlovi za výpočty, Davidu Havlíčkovi za zprostředkování elementární analýzy, Vojtěchu Kubíčkovi za řadu cenných konzultací. Dále pak všem z laboratoře 19, Zuzce, Petrovi a v neposlední řadě své rodině, partnerovi a přátelům za poskytnutou podporu.

Název: Ligandy pro multifunkční dvojjaderné komplexy

Autor: Marie Králová

Místo: Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta

Školitel: doc. RNDr. Pavel Vojtíšek, CSc.

Abstrakt

4-substituované fenoly s pendantními rameny v polohách 2- a 6- byly navrženy coby ligandy pro multifunkční dvojjaderné komplexy, které by mohly fungovat například jako aniontové receptory. Syntetické postupy užívají dvě základní strategie. První z nich vychází z obecné reakce Mannichova typu mezi substituovaný fenolem, formaldehydem a sekundárním aminem. Druhý způsob zahrnuje přípravu substituovaného bis(halomethyl)fenolu a jeho následné reakce se sekundárním aminem.

Mannichovou reakcí byla z p-hydroxybenzaldehydu, p-formaldehydu a fenylpiperazinu připravena dosud nepopsaná sloučenina 2,6-bis[(N-fenylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenol (L2) a určena její struktura. Dále byly připraveny tři v literatuře již popsané substituované fenoly: 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenol (L1), 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-nitro fenol (L3) a 2,6-bis[(N-fenylpiperazin-1-yl)methyl]-4-nitro fenol (L4). Tyto látky mohou sloužit jako ligandy v zajímavých dvojjaderných komplexech. Byl připraven komplex $[PdL2Cl_2]$ (K3) a metodou RTG-difrakce na monokrystalu určena struktura jeho solvátu s 1.5 MeCN.

Acidobazické a komplexotvorné vlastnosti ligandů byly zkoumány pomocí UV-VIS spektroskopie. Titrace ligandů L1 až L4 měďnatými solemi ukázala, že vliv i minimálně koordinujících aniontů je významný a složitý. Spektra známých komplexů $[Cu_2L1(NO_3)_4] \cdot 2H_2O$ (K1) a $[Cu_2L1(CH_3COO)_2]ClO_4$ (K2) byla porovnána s titracemi L1 příslušnou solí. Zatímco spektrum K1 je odlišné od limitní křivky titrace L1 s $Cu(NO_3)_2$, v systému $Cu(ac)_2$ - L1 již přídavek dvou e odpovídá spektru komplexu K2. Byly sledovány interakce octanu a benzoanu se systémy $Cu(II)$ – L1 a $Cu(II)$ – L2. Celkově lze konstatovat, že získané výsledky studia těchto rovnováh mají charakter značně předběžný. Podrobný popis bude vyžadovat ještě další experimentální data.

Klíčová slova:

aniontové receptory, ligandy pro dvojjaderné měďnaté komplexy, reakce Mannichova typu, UV-VIS spektroskopie

Title: Ligands for Multifunctional Dinuclear Complexes

Author: Marie Králová

Site: Charles University in Prague, Faculty of Science

Supervisor: doc. RNDr. Pavel Vojtíšek, CSc.

Abstract

The aim of this work was to prepare substituted phenols as ligands for binuclear complexes of copper(II), which could be used as anion receptors. Two main sythetic strategies are summarised in the introduction: First is single step Mannich-type reaction of 4-substitued phenol, paraformaldehyde and secondary amine, other includes preparation of substituted bis(halomethy)phenol and it's following reaction with secondary anime.

A single step Mannich-type reaction was used for preparations of following known ligands: 2,6-bis[(N-methyl piperazine-1-yl)methyl]-4-formyl phenol (L1), 2,6-bis[(N-methyl piperazine-1-yl)methyl]-4-nitro phenol (L3) and 2,6-bis[(N-phenyl piperazine-1-yl)methyl]-4-nitro phenol (L4). The new ligand, 2,6-bis[(N-phenyl piperazine-1-yl)methyl]-4-formyl phenol (L2), was prepared in the same way. A structure of this ligand was determined using X-ray. One Pd(II) complex $[PdL_2Cl_2] \cdot 1.5MeCN$ (K3) was prepared and it's structure was determined.

UV-VIS spectroscopy was used to study interactions in ligand – metal and ligand – metal – anion systems in order to determine the anion – binding capabilities of the complexes. Additions of various copper salts showed that the influence of the anions, even the minimally coordinating ones, is significant and complicated.

Key words:

anion receptors, ligands for binuclear copper(II) complexes, Mannich-type reaction, UV-VIS spectroscopy

Obsah

1. Úvod	7
1.1 Seznam použitých zkratk a symbolů.....	7
1.2 Aniontové receptory	8
1.3 Komplexy kovů jako receptory	8
1.4 Rovnováhy v roztocích	10
1.5 Syntéza ligandů.....	11
2. Cíl práce.....	13
3. Výsledky a diskuse	14
3.1. Syntéza a charakterizace ligandů a některých komplexů.....	14
3.2 Struktury	15
3.3 UV-Vis spektra	19
3.3.1 Vliv rozpouštědla	19
3.3.2 Systémy MeCN – H ₂ O	25
3.3.3 Titrace bází.....	26
3.3.4 Titrace kyselinou	29
3.3.5 Interakce s měďnatými solemi	33
3.3.6 Systémy Ligand – Cu(II) – anion.....	37
4. Experimentální část	40
4.1 Obecná část	40
4.2. Syntéza a charakterizace.....	43
4.3 UV-VIS spektra	51
5. Závěr.....	52
6. Seznam použité literatury	53
7. Dodatky	55

1. Úvod

1.1 Seznam použitých zkratek a symbolů

L1	2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenol
L2	2,6-bis[(N-fenylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenol
L3	2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-nitro fenol
L4	2,6-bis[(N-fenylpiperazin-1-yl)methyl]-4-nitro fenol
K1	$[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
K2	$[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$
K3	$[\text{PdL}_2\text{Cl}_2] \cdot 1.5\text{MeCN}$
aq-MeCN	acetonitril s 3 objemovými % vody
b	široký (broad) pík (u IR spektra)
CDCl_3	těžký (deuterovaný) chloroform
COD	1,5-cyklooktadien
dipea	N,N-diisopropylethylamin
e	ekvivalent (u UV-VIS spektra)
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie (high-performance liquid chromatography)
IR	infračervené (záření; spektrum)
m	středně silný (medium) pík (u IR spektra); multiplet (v NMR spektru)
MeCN	acetonitril
MS	hmotnostní spektroskopie (mass spectroscopy)
NMR	nukleární magnetická rezonance
s	silný (strong) pík (u IR spektra)
sh	raménko (shoulder) (u UV-VIS spektra)
TFA	kyselina trifluoroctová
TLC	tenkovrstevná chromatografie (thin layer chromatography)
UV	ultrafialové (záření)
VIS	viditelné (visible)
vs	velmi silný (very strong) pík (u IR spektra)
vw	velmi slabý (very weak) pík (u IR spektra)
w	slabý (weak) pík (u IR spektra)

1.2 Aniontové receptory

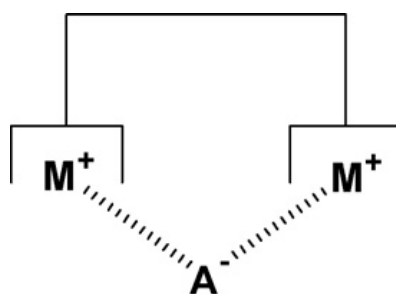
Jako aniontové receptory označujeme látky schopné efektivně a pevně vázat anionty. Receptory mohou fungovat i jako sensory, tedy látky reagující na navázání aniontu měřitelnou změnou fyzikálněchemických vlastností. Je také důležité, aby receptor/sensor vázal selektivně vybrané anionty.^[1]

Molekuly receptoru by měly obsahovat funkční skupiny interagující s aniontem. Vznikající vazebné interakce mohou být různé povahy, např. vodíková vazba, elektrostatické interakce, hydrofobní interakce, koordinace aniontu na kovový kation, „ π - π stacking“ nebo i jejich kombinace. Pro vazbu anion – receptor není důležitá pouze povaha funkčních skupin přítomných v molekule receptoru, ale i rozmístění těchto funkčních skupin v prostoru a jejich vzájemná orientace. Pokud chceme, aby receptor selektivně nebo přednostně vázal nějaký anion, musíme brát v úvahu i vlastnosti konkrétního aniontu, především jeho geometrii (velikost, tvar), ale také podmínky (rozpouštědlo, pH, atd.), za kterých by mělo k interakci docházet. Vazba anion – receptor/sensor je výsledkem mnoha různých mezimolekulových interakcí v roztoku (anion – receptor, anion – rozpouštědlo, receptor – rozpouštědlo, anion – proton, receptor – proton, atd.). Zohlednění všech těchto efektů lze využít ke konstrukci vhodných a selektivních receptorů/sensorů.^[1]

1.3 Komplexy kovů jako receptory

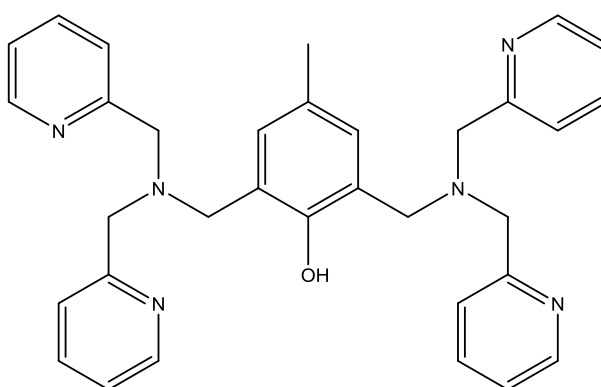
Rozsáhlá je skupina receptorů/sensorů, které obsahují atom(y) kovu.^[2] Interakce mezi aniontem a receptorem obsahujícím kation kovu je v podstatě klasická koordinačně dativní vazba, avšak velmi důležitou roli hrají i aspekty prostorového uspořádání. Byla navržena celá řada komplexů, které fungují jako aniontové receptory. Kromě koordinační vazby se zde uplatňuje také chelátový a makrocyclický efekt. Tyto látky většinou obsahují dvě kovová centra, která jsou v prostoru vhodně orientována. A právě tuto příhodnou geometrii, která může ovlivňovat nejen selektivitu receptoru, ale být podstatnou i pro sílu a pevnost vazby k aniontu, definuje ve většině případů použitý ligand.

Řada ligandů, které jsou vhodné pro potenciální bimetalické aniontové receptory, může vytvářet i jinak použitelné komplexy. Většina takovýchto ligandů má podobnou architekturu znázorněnou na obrázku 1. Tato práce bude zaměřena na sloučeniny odvozené od para-substituovaných fenolů, které nesou pendantní ramena ve 2- a 6- polohách.



Obr. 1: Obecné schéma dvojjaderného komplexu fungujícího jako aniontový receptor. Obrázek převzat z citace [2].

Byla navržena řada dvojjaderných komplexů, které jsou schopny fungovat jako aniontové receptory/sensory. Prvním a dnes již klasickým ligandem použitým v těchto komplexech byl 2,6-bis[N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin]-4-methyl fenol.^[3] Souhrnný přehled aniontových receptorů a sensorů založených na tomto strukturním motivu podává review O’Neila a Smitha.^[2]



Obr. 2: 2,6-bis[N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin]-4-methyl fenol^[3]

Obecně ligandy tohoto typu sestávají z benzenového jádra sloužícího jako „spacer“, OH-skupiny, která po deprotonizaci můstkuje ionty kovu a drží je ve vhodné vzdálenosti. Substituent R v poloze 4- je důležitý při syntéze, aktivuje polohy 2- a 6- pro navázání ramen s donorovými atomy. Navíc může umožňovat další modifikace molekuly ligandu nebo i komplexu, pokud je „synteticky aktivní“. Pendantní ramena nesou funkční skupiny schopné pevně vázat dva ionty kovu. V případě ligandů na bázi DPA nesou pendantní ramena skupinu N,N-bis(2-pyridylmethyl)aminovou. Na pendantních ramenech mohou být i další substituenty, které umožňují koordinaci. Konstrukce těchto donorových částí

molekuly může být přizpůsobena „na míru“ různým kovovým iontům.

Řada těchto látek funguje nejen jako receptory v roztoku, ale vytváří s anionty stabilní konjugáty, které je možno izolovat i v pevném stavu. V Cambridgeské databázi (verze 5.38)^[4] lze najít struktury jak dvojjaderných komplexů kov-ligand, tak i struktury konjugátů komplex-anion. Bylo nalezeno několik struktur volných ligandů (nebo jejich solí), přes dvacet struktur komplexů kov-ligand a asi šedesát struktur konjugátů komplex-anion. Aniontem zachyceným mezi dva atomy kovů bývá nejčastěji nějaký karboxylát (acetát, propionát, benzoát atd.), anion kyseliny fosfinové a fosfonové nebo i OH skupina. Dále se v jednotlivých případech vyskytl jako můstkující ligand peroxidový anion, fosforečnanový nebo difosforečnanový anion, chloristan a molybdenan. Centrálními atomy byly ionty první řady přechodných kovů, nejčastěji měď a zinek, méně už mangan a železo, a téměř výjimečně kobalt, nikl nebo jiný kov. Jako příklad lze uvést některé měďnaté komplexy s ligandy odvozenými od para substituovaného fenolu s pendantními rameny v polohách 2- a 6-, která jsou odvozena od piperazinu. Každý ion Cu(II) je vázán ke dvěma dusíkům pendantního ramene a k můstkujícímu kyslíku fenolu. Další můstky tvoří anionty. Specifické jsou acetátové komplexy, ve kterých nejsou koordinovány molekuly rozpouštědla, ale dva můstkující acetátové anionty. Cu(II)-ionty v těchto komplexech mají tetragonálně pyramidální koordinační okolí. V případě acetátových komplexů se podařilo prokázat výměnu acetátového aniontu za anion fenyfosfinový v koncentrovaném vodném roztoku.^[5]

1.4 Rovnováhy v roztocích

Obecně jsou rovnováhy v roztocích dvojjaderných komplexů (bimetalických aniontových receptorů) s anionty podstatně složitější než v případě, kdy receptorem je molekula, která v roztoku nedisociuje. Konjugát bimetalický receptor-anion je v tomto případě „trojným dvojjaderným komplexem“. V těchto rovnováhách je proto nutné vždy uvažovat i další možné částice, nemluvě o vlivu pH a rozpouštědla.

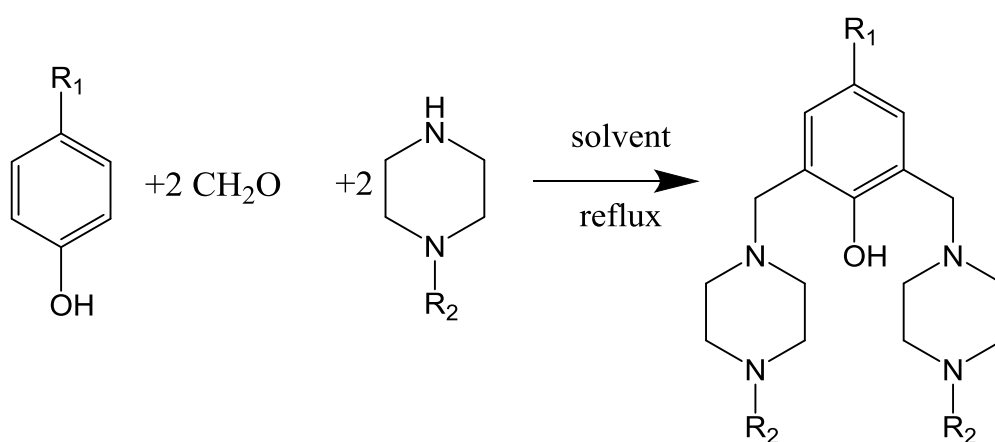
Ligandy tohoto typu nemusí být spojovány pouze s aniontovými receptory. Tyto látky umožňují koordinaci dvou iontů kovů, které obecně nemusí být stejné. Komplexy obsahující tyto architektonické jednotky jsou zajímavé z hlediska jejich možného využití při studiu jejich magnetických vlastností^[6], v molekulární elektronice^[7], studiu jejich luminiscence^[8]. Také byla studována jejich interakce s biomolekulami^{[9] [10]}.

V několika případech byly popsány syntézy ligandů výše uvedeného typu (viz Obr.

2). Postup a výtěžek závisel jednak na povaze substituentu v poloze 4-, ale především na typu aminové části molekuly určené ke koordinaci na kov.

1.5 Syntéza ligandů

Syntetické postupy užívají dvě základní strategie. První z nich vychází z obecné reakce Mannichova typu mezi substituovaným fenolem, formaldehydem a sekundárním aminem, tedy látek komerčně snadno dostupných a levných. Reakce probíhaly většinou za zvýšené teploty v ethanolu.



Obr. 3: Obecná reakce Mannichova typu

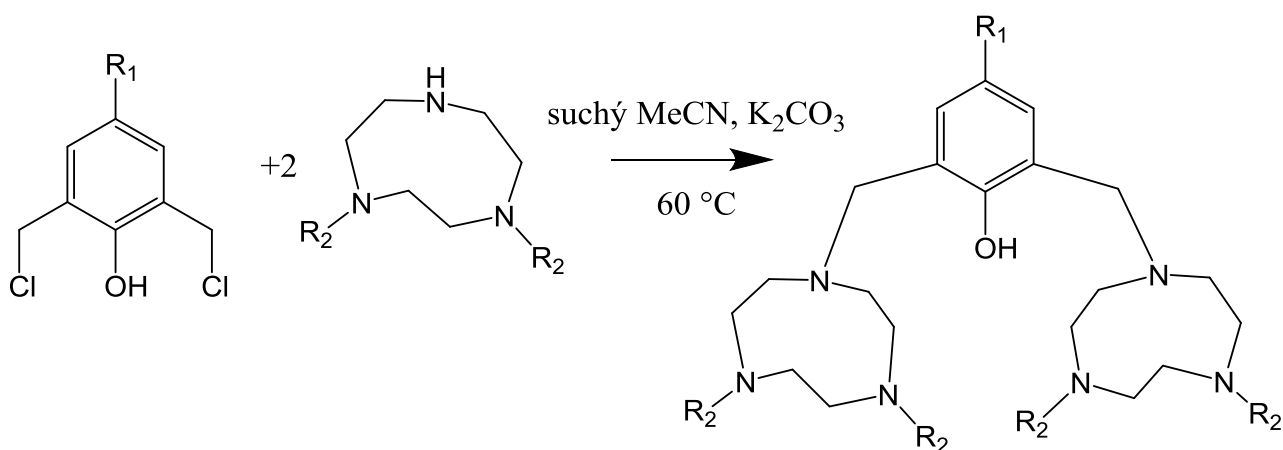
Tímto způsobem byla připravena řada sloučenin. Jejich přehled je uveden v tabulce 1.

Z tabulky 1 vyplývá, že tento způsob přípravy byl úspěšný především v případech, kdy jako sekundární amin byl použit N-methylpiperazin či N-fenylpiperazin. Pouze řádek 10 odpovídá reakci, ve které byl použit N-methylhomopiperazin. Skupina R1 pravděpodobně především „chrání“ polohu 4-, OH- skupina aktivuje polohy 2- a 6- pro Mannichovu reakci.

Tab. 1 Některé sloučeniny dříve připravené reakcí Mannichova typu

	ligand	výtěžek	citace
1	2,6-bis[(N-methyl piperazin-1-yl)methyl]-4- methoxy fenol	88 %	[11]
2	2,6-bis[(N-methyl piperazin-1-yl)methyl]-4- chloro fenol	93 %	[11]
3	2,6-bis[(N-methyl piperazin-1-yl)methyl]-4- fenyl fenol	90 %	[11]
3	2,6-bis[(N-methyl piperazin-1-yl)methyl]-4- nitro fenol	72 %	[11]
5	2,6-bis[(N-methyl piperazin-1-yl)methyl]-4- methyl fenol	78 %	[11]
6	2,6-bis[(N-methyl piperazin-1-yl)methyl]-4- kyano fenol	neuv.	[12]
7	2,6-bis[(N-methyl piperazin-1-yl)methyl]-4- bromo fenol	neuv.	[6]
8	2,6-bis[(N-methyl piperazin-1-yl)methyl]-4- formyl fenol	67 % 36 %	[13] [14]
9	2,6-bis[(N-methyl piperazin-1-yl)methyl]-4- tercbutyl fenol	61 %	[15]
10	2,6-bis[(N-methyl homopiperazin-1-yl)methyl]-4- bromo fenol	73 %	[15]
11	2,6-bis[(N-fenyl piperazin-1-yl)methyl]-4- ethyl fenol	80 %	[16]
12	2,6-bis[(N-fenyl piperazin-1-yl)methyl]-4- methoxy fenol	80 %	[16]
13	2,6-bis[(N-fenyl piperazin-1-yl)methyl]-4- nitro fenol	80 %	[16]

Druhý způsob zahrnuje přípravu substituovaného bis(halomethyl)fenolu a jeho následné reakce se sekundárním aminem. Je popsáno více jak pět set takovýchto reakcí. Příklady některých z nich, které vedou k „relevantním sloučeninám“ použitelným v koordinační chemii, jsou shrnuty v tabulce 2.



Obr. 4: Schéma reakce bis(halomethyl)fenolu se sekundárním aminem. R_2 může být i chránící skupina, kterou lze v dalším kroku odstranit.

Tab. 2 Příklady některých sloučenin dříve připravených reakcí bis(halomethyl)fenolu se sekundárním aminem

	ligand	výtěžek	citace
1	2,6-bis[bis(pyridin-2-yl methyl)aminomethyl]-4-methyl fenol	54 %	[17]
2	2,6-bis[bis(pyridin-2-yl ethyl)aminomethyl]-4-methyl fenol	97 %	[18]
3	2,6-bis[(1,4,7-triazacyklonon-1-yl)methyl]-4-bromo fenol	85 %	[19]
4	2,6-bis[(1,4,7,10-tetraazacyclododek-1-yl)methyl]-4-chloro fenol, hexahydrobromid	73 %	[20]
5	2,6-bis[(1,4,7,10-tetraazacyclododek-1-yl)methyl]-4-methyl fenol, hexahydrobromid	67 %	[20]

Drobnou nevýhodou druhé výše uvedené strategie je to, že příslušné bis(halomethyl)fenoly jsou komerčně podstatně méně dostupné. Syntéza několika bis(halomethyl)fenolů byla např. popsána Mendozou^[21]. Dále je nezbytné ochránit ostatní dusíkové atomy v molekule připojovaného pendantu tak, aby byl „sekundárním aminem na jediném dusíku“. Reakce pak může probíhat jednoznačně. Zdá se však, že strategie je obecnější, bylo by možno ji použít pro větší počet sekundárních aminů a v principu by mohla být i cestou k nesymetrickým ligandům. Pro syntézu ligandů s piperazinovými rameny se zdá být naopak vhodnější osvědčená a jednodušší Mannichova reakce.

2. Cíl práce

Cílem této bakalářské práce bylo podat přehled sloučenin nesoucích na fenolovém skeletu v polohách 2-, 6- pendantní ramena s různě substituovaným piperazinovým skeletem spolu se skupinami -NO₂ nebo -CH(O) v poloze 4-. Přehledným způsobem jsem zamýšlela shrnout možné způsoby jejich přípravy. Pokud budou tyto látky použity v koordinační chemii, měly by být schopné fungovat jako ligandy v multifunkčních dvojjaderných komplexech s ionty kovů, především s ionty Cu(II).

Dalším cílem je prostudovat UV-vis spektra těchto ligandů v různých rozpouštědlech, pochopit acidobazické rovnováhy v roztocích některých z těchto látek a zabývat se interakcemi v systémech ligand – Cu(II) a ligand – Cu(II) – anion. Účelem

studie je zjistit, zda vznikají dojjaderné komplexy vhodné architektury a jak jsou tyto komplexy schopné vázat anionty. Dále by bylo zajímavé porovnat komplexotvorné vlastnosti ligandů v závislosti na substitucích v para- poloze a na pendentních ramenech.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Syntéza a charakterizace ligandů a některých komplexů

K syntéze ligandů L1 – L4 byla v této práci použita strategie popisovaná v Úvodu jako postup I.; tedy „přímá“ reakce Mannichova typu. Přípravy látek L1 – L4 jsou podrobně popsány v Experimentální části, kde jsou uvedena i charakterizační data.

Látka L1 byla připravena a izolována postupem popsaným v bakalářské práci Marečkové^[14]. Charakterizační data odpovídala. Sloučenina L1 je dobře rozpustná ve vodě, v methanolu i acetonitrilu, hůře v diethyletheru, ze kterého byla vykrystalována.

Látka L2 byla připravena analogicky jako L1, postup izolace byl však odlišný vzhledem k rozdílným rozpustnostem (viz Experimentální část). Sloučenina L2 je rozpustná v acetonitrilu, málo rozpustná v methanolu, avšak ve vodě je nerozpustná. Látka byla získána též ve formě monokrystalů a byla určena její struktura (viz Experimentální část).

Příprava látky L3 byla dříve popsána Anekwem^[15] a je známa i její struktura, která byla měřena při 295 K a skončila na hodnotě $R = 0,058$. Vodíkový atom na fenolické skupině nebyl nalezen.^[22] Látka L3 byla připravena z nitrofenolu, paraformaldehydu a N-methylpiperazinu v dimethylformidu a dále čištěna sloupcovou chromatografií na silikagelu. Alternativně byl fenol L3 připraven reakcí Mannichova typu v ethanolu velmi podobně jak popisuje Anekwe.^[15] Z této syntézy byl L3 získán též ve formě monokrystalů a byla určena jeho struktura (viz Experimentální část).

Také látka L4 byla připravena reakcí Mannichova typu v ethanolu, stejně jako fenol L3. Místo N-methylpiperazinu byl ale použit N-fenylpiperazin. Podobný postup použili dříve Karthikeyan a kol.^[16], avšak popsaný postup izolace se nepovedlo reprodukovat, i když autoři uváděli výtěžek 80 %. Izolační postup stejný jako pro látku L3 poskytl požadovanou látku ve výtěžku přes 30 %. Charakterizační data jsou uvedena v Experimentální části.

Dále byly připraveny již známé měďnaté komplexy ligandu L1, $[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$ (K1 a K2)^[5], aby bylo možné porovnat

jejich UV-VIS spektra se spektry získanými titrací ligandu měďnatými solemi.

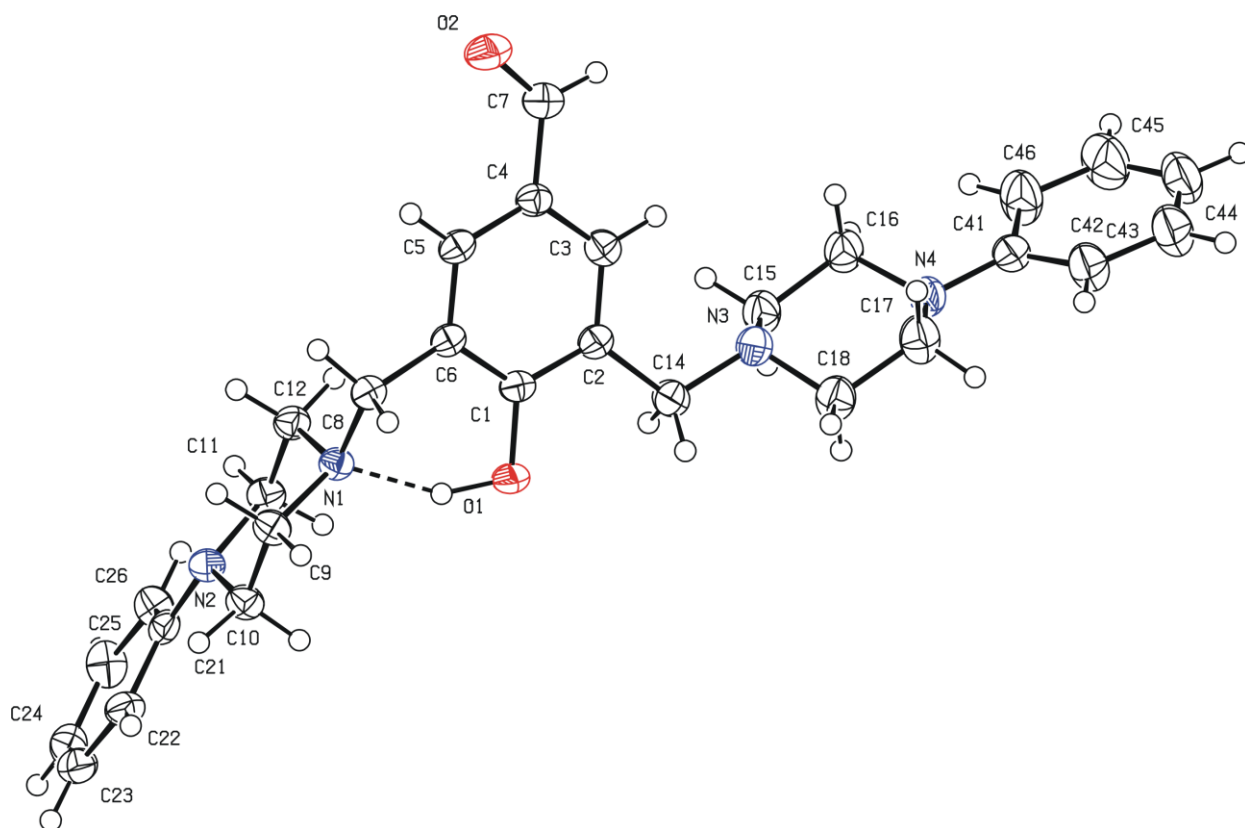
Palladnaný komplex ligandu L2, $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (K3), byl připravován postupem vycházejícím z přípravy komplexu $[\text{Pd}_2\text{L}_1(\text{Cl})_4]$ popsané Marečkovou.^[5] Produkt byl však získán až po přidání dipea a pouze v množství několika monokrystalů (viz Experimentální část).

Některé syntézy, zejména pokusy o přípravu komplexů s ligandem L2, byly též neúspěšné a jsou uvedeny v Experimentální části. Obecně lze asi konstatovat, že příprava komplexů s fenolem L1 je asi snazší než s jeho analogem L2.

3.2 Struktury

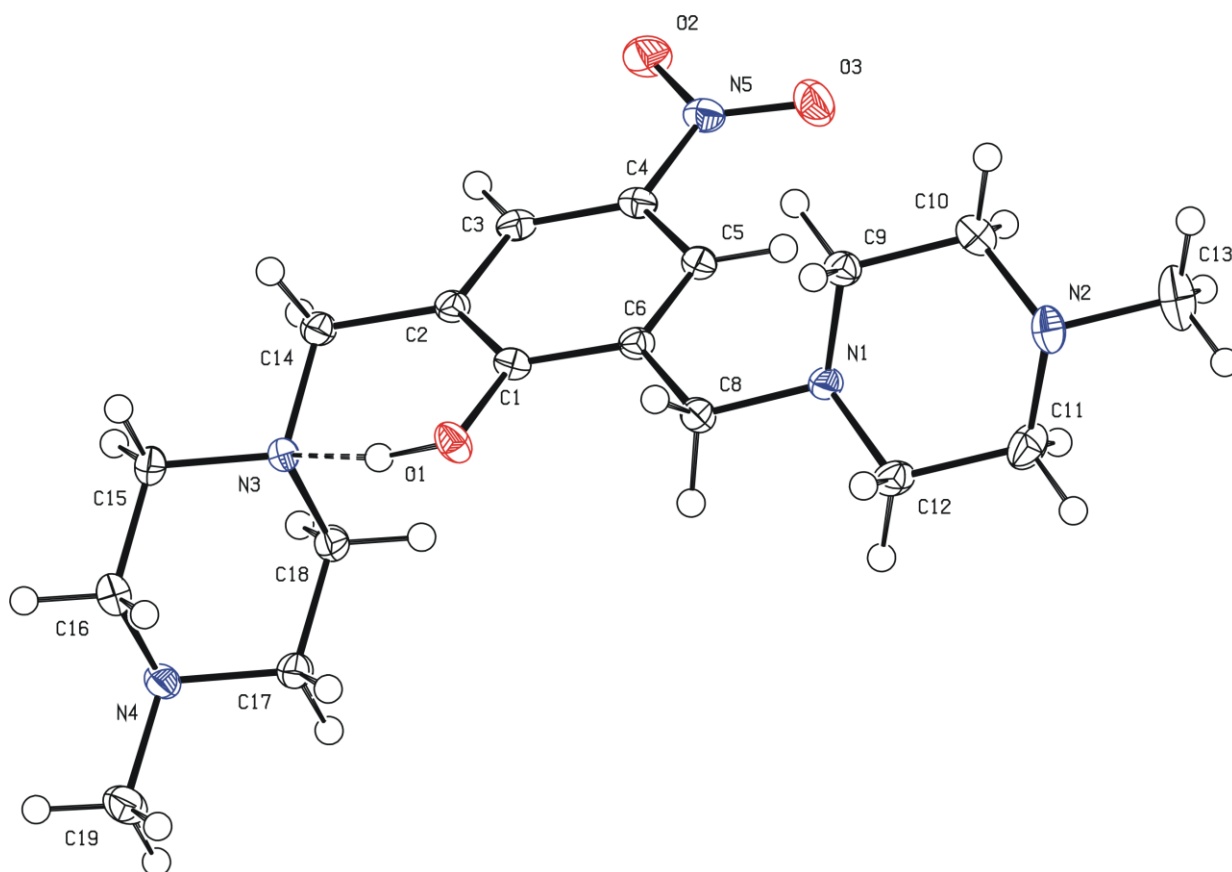
Sloučeninu L2, L3 a palladnatý komplex K3 se podařilo připravit ve formě monokrystalů (viz Experimentální část) a byly určeny jejich struktury. Základní krystalografické údaje jsou uvedeny v Tab. 7.1 až 7.3 v Dodatcích.

Struktura 2,6-bis[(N-fenylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu (L2) sestává z izolovaných molekul a je vyobrazena na Obr. 5. Struktura neobsahuje žádné molekuly rozpouštědla a jedinou vodíkovou vazbou je tak očekávaná interakce $\text{O1} - \text{H1} \dots \text{N1}$ (2,622, úhel na H 152,4°). Obdobný typ vodíkové vazby byl pozorován ve strukturách všech obdobných 2,6-substituovaných fenolů (viz Tab. 7.4 v Dodatcích). Tato vodíková vazba způsobuje odlišné konformace obou pendantních ramen a zůstává, jak je zřejmé z výsledků UV-VIS spekter a kvantově chemických výpočtů, zachována i v některých nevodných rozpouštědlech (viz Diskuse UV-VIS spekter). Hodnoty vazebných délek a úhlů odpovídají jak hodnotám očekávaným, tak i hodnotám pozorovaným pro ostatní podobné struktury a není třeba je diskutovat.



Obr. 5: Struktura látky L2 s elipsoidy termálního pohybu na 50% hladině pravděpodobnosti

Struktura 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-nitro fenolu (L3) sestává opět z izolovaných molekul. Je analogická jak struktuře L1 tak i L2. Odpovídá i staršímu určení struktury při 295 K s R-faktorem 0,058, při 120 K bylo dosaženo lepšího R-faktoru a byla určena poloha vodíkového atomu fenolické skupiny. Molekula je vyobrazena na Obr. 6. Ani tato struktura neobsahuje molekuly rozpouštědla. Jedinou vodíkovou vazbou je tak očekávaná interakce O1 – H1 ...N1 (2,587(1) Å, úhel na H 154,6(2)°).

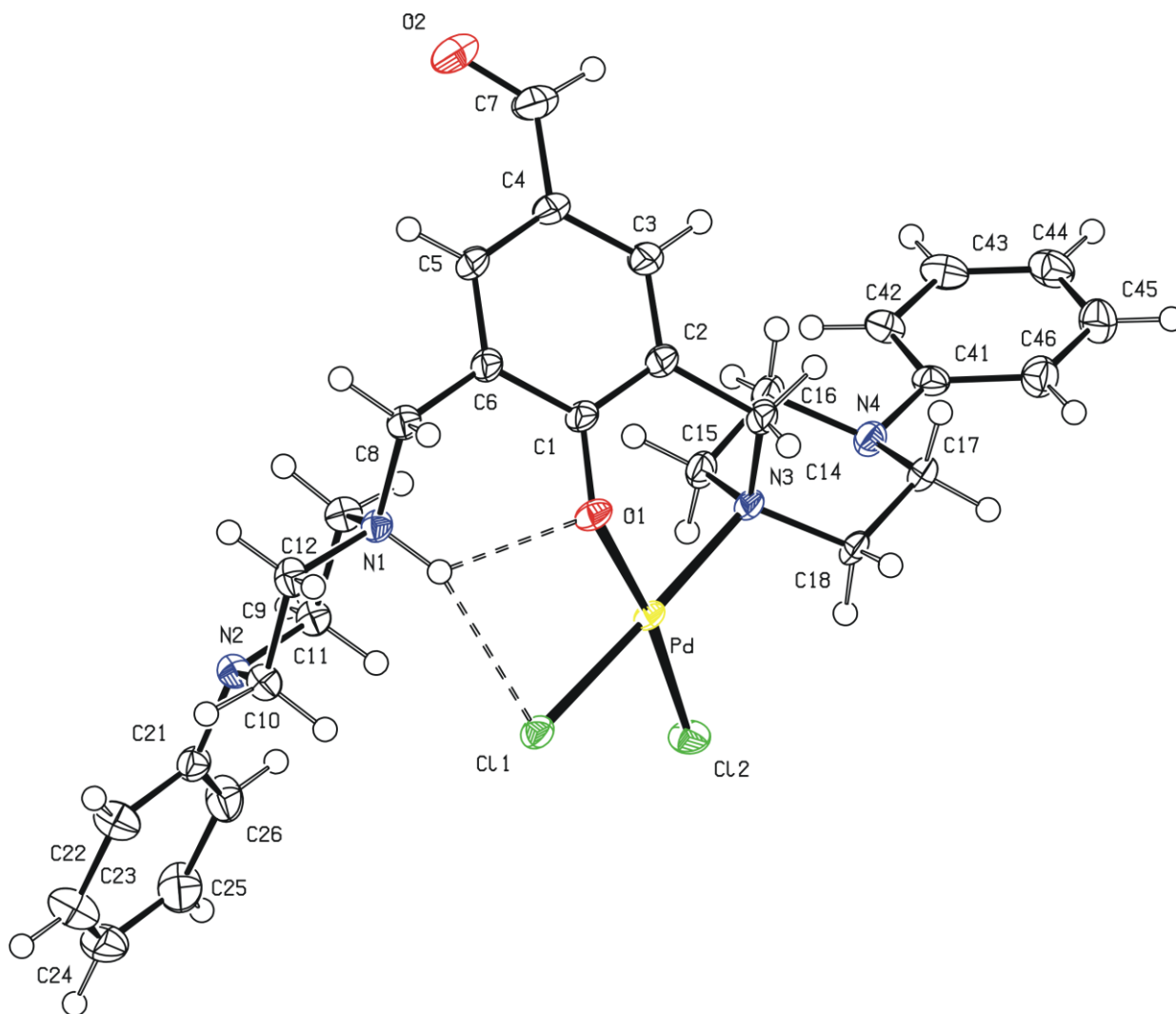


Obr. 6: Struktura L3 s elipsoidy termálního pohybu na 50% hladině pravděpodobnosti

Palladnatý komplex, jehož molekulu ukazuje obr. 7, je na rozdíl od obdobného komplexu s ligandem L1^[5] jednojaderný. Koordinační sféra kovu je tvořena kyslíkem O1 fenolátové skupiny, dusíkovým atomem N3 a je doplněna dvěma chloridovými ionty. Ligand je koordinován dvojvazně a vytváří šestičlenný chelátový kruh. Koordinační sféra je podle očekávání čtvercově planární, hodnota deformačního parametru¹ $\alpha = 0,594$ (odpovídá poměrně pravidelnému uspořádání, které bylo nalezeno i v komplexech ligandu L1^[5]). Jeden dusíkový atom (N1) nekoordinovaného pendantního ramene je protonizován. Vodík na atomu N1 (atom H1) se pravděpodobně zapojuje do složité H-vazby, kde jako akceptory vodíku fungují jak koordinovaný kyslík O1 (parametry H-vazby: N1 ... O1 =

¹ Popisem deformace $D_{4h} \rightarrow T_d$ se zabývá práce Muettertise a Guggenbergera^[23] Jejich přístup lze zjednodušit do vztahu $\delta = (\alpha - 109,5)/109,5$ kde α je přímý úhel A₁-Pd-A₂ (A₁ a A₂ jsou atomy, kterými se koordinují protilehlé ligandy na palladium). Hodnota δ byla vypočítána pro oba „přímé“ úhly na atomu palladia a z průměru výsledných hodnot byla určena míra deformace koordinační sféry palladnatého kationtu. Ideální čtvercové koordinaci (D_{4h}) odpovídá hodnota $\delta = 0,64$, hodnota $\delta = 0$ odpovídá koordinaci tetraedrické (T_d).

2,790 Å, úhel na H1 = 123,4°), tak i koordinovaný chloridový anion Cl (parametry vazby: N1 ... Cl1 = 3,390 Å, úhel na H1 = 154,0°). Velmi podobná složitá H-vazba byla nalezena i ve dvojjaderném komplexu ligandu L1 ([Pd₂L1(Cl)₄]₂·3MeCN), popsáném dříve Marečkovou^[5]. Na rozdíl od struktury volného ligandu L2, krystaluje komplex K3 s 1,5 molekulami MeCN. Některé vybrané vazebné délky a úhly pro všechny struktury jsou uvedeny v tab. 3.



Obr. 7: Struktura komplexu K3 s elipsoidy termálního pohybu na 50% hladině pravděpodobnosti. Pro přehlednost byly vynechány molekuly rozpouštědla.

Tab. 3: Výbrané vazebné délky a úhly pro struktury L2, L3 a K3

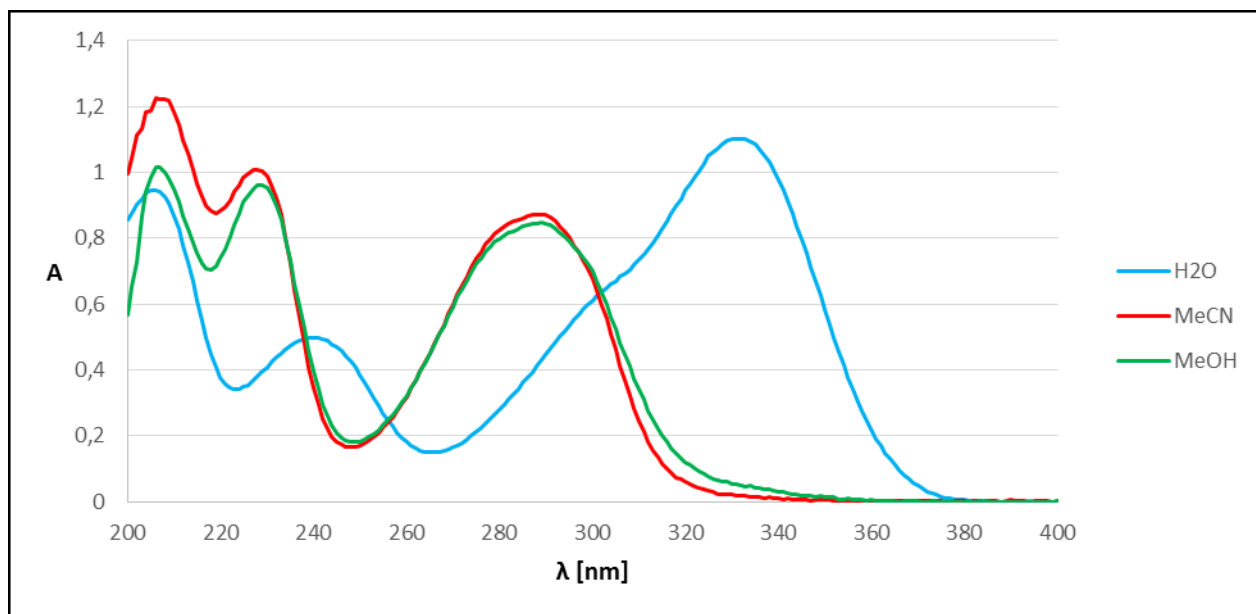
L2			K3*1,5 MeCN	
C1 – O1	1,367(2) Å		C1 – O1	1,318(3) Å
			O1 ... N1	2,790(3) Å
O1 ... N1	2,622(2) Å		N1 – H1 ... O1	123,4(4)°
O1 – H1 ... N1	152,3(3)°		N1 ... Cl1	3,390(2) Å
			N1 – H1 ... Cl1	154,0(2)°
			Pd – O1	2,030(2) Å
			Pd – N3	2,089(2) Å
L3			Pd – Cl1	2,312(1) Å
C1 – O1	1,348(1) Å		Pd – Cl2	2,296(1) Å
			O1 – Pd – N3	93,26(5)°
O1 ... N1	2,587(1) Å		O1 – Pd – Cl1	83,81(5)°
O1 – H1 ... N1	154,6(2)°		O1 – Pd – Cl2	172,15(5)°
			N3 – Pd – Cl1	92,66(5)°
			N3 – Pd – Cl2	177,03(5)°
			Cl1 – Pd – Cl3	90,30(2)°

3.3 UV-Vis spektra

3.3.1 Vliv rozpouštědla

UV-VIS spektra byla užívána jako hlavní metoda sledování interakcí ligandů L1 – L4 v roztocích. Na obrázcích 8 a 9 až 12 jsou uvedena spektra látek L1 – L4 v MeCN, MeOH a vodě. Volba rozpouštědel byla ovlivněna rozdílnou rozpustností studovaných ligandů.

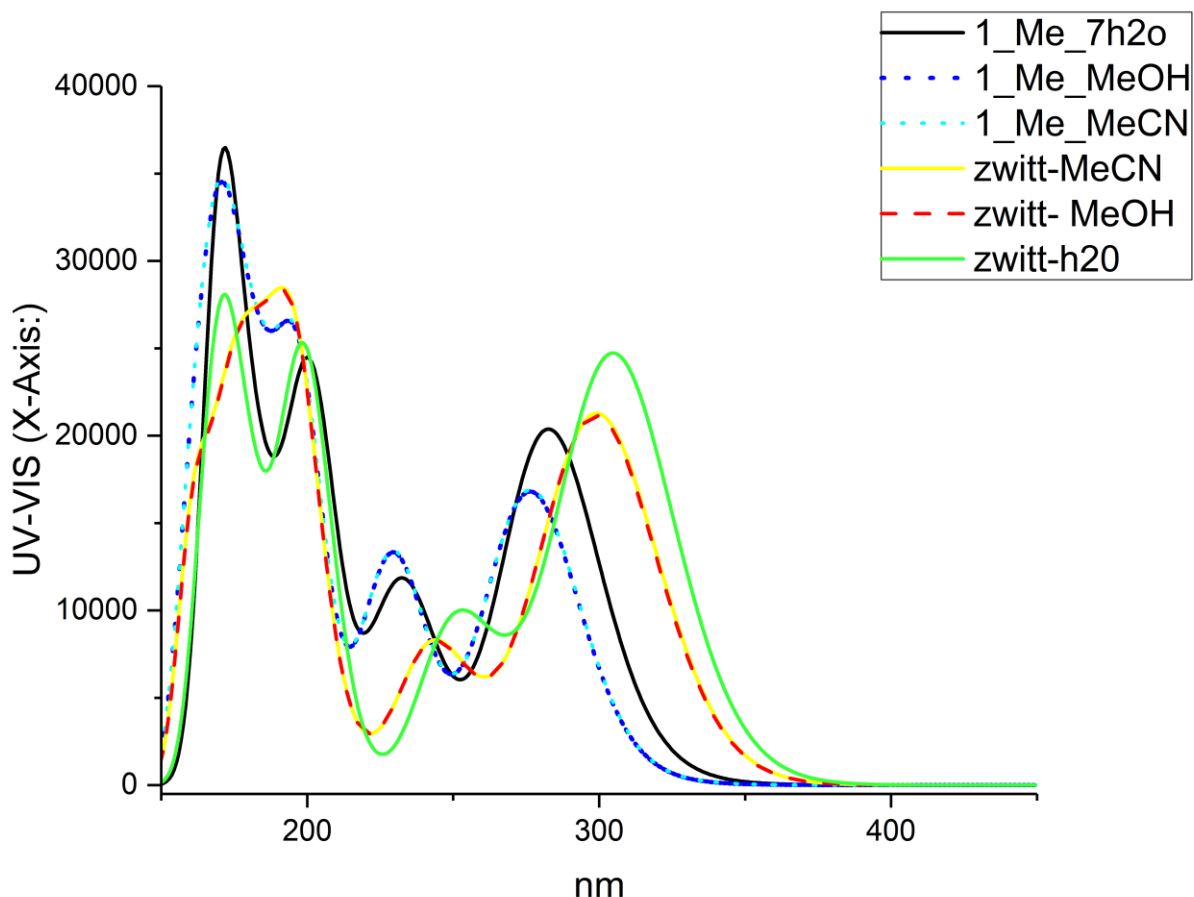
V diplomové práci Marečkové^[5] byla ji dříve publikována spektra L1 ve vodě, methanolu a acetonitrilu v koncentraci přibližně $6 \cdot 10^{-5}$ M. Spektra byla opakovaně přeměřena. V methanolu a acetonitrilu jsou si spektra velice podobná, s píky při 206, 228 a 288 nm, ve vodě byly pozorovány pásy při 206, 238 a 330 nm. Tyto hodnoty plně odpovídají výsledkům Marečkové.^[5]



Obr. 8: Absorpční spektra ligandu L1 v H₂O, MeOH a MeCN. Absorpčním maximům odpovídají pro vodu vlnové délky 206, 238 a 330 nm s raménkem u 301 nm, pro MeOH 206, 228 a 288 nm a pro MeCN 203, 228 a 288 nm.

Z obr. 8 je zřejmé, že spektrum vodného roztoku je značně odlišné od spekter v MeCN a MeOH. Na obr. 9 jsou UV-VIS spektra vypočtená metodou DFT (viz Použité metody) za použití rozdílných modelů solvatace.^[24] Odečtené hodnoty maxim jsou uvedeny v legendě k Obr. 9.

Již dříve byla publikována spektra L1 ve vodě, methanolu a acetonitrilu v koncentraci přibližně $6 \cdot 10^{-5}$ M ^[5] a jsou na obr. 8. Ve všech rozpouštědlech spektra sestávají ze tří pásů. V methanolu a acetonitrilu jsou si spektra velice podobná, s píky při 206, 228 a 288 nm, ve vodě byly pozorovány pásy při 206, 238 a 330 nm s raménkem u 301 nm. Tyto pásy je možno „přiřadit“ na základě kvantově chemických výpočtů. Dvojice pásů při 288 a 228 nm v MeOH a MeCN (330, sh 300, a 238 nm) odpovídá přechodům spojeným s centrálním benzenovým jádrem.



Obr. 9: Vypočtená spektra látky L1 v MeCN, MeOH a ve vodě. Modelu implicitní solvatace molekuly v MeCN a MeOH odpovídají maxima píků u 170, 193, 229 a 276 nm. (modře tečkované křivky). Stejný výsledek predikoval tento model i pro vodu. Hybridnímu modelu se 7 molekulami vody odpovídají maxima u 172, 200, 232 a 283 nm (černá křivka). Implicitní solvataci molekuly ve formě zwitteriontu odpovídají pro MeCN a MeOH maxima u 180, 191, 244 a 299 nm (žlutá a červená křivka), pro vodu pak 170, 198, 253 a 305 nm. Vypočtené pásy v oblasti pod 200 nm nebylo možné porovnat s experimentálními daty kvůli absorpční hraně rozpouštědel.

Pás přibližně u 200 nm zahrnuje celou řadu různých přechodů. Kvantově chemický výpočet by měl dále objasnit rozdílné spektrum vodného roztoku. Provedený DFT výpočet pro L1 podle modelu implicitní solvatace dobře popisuje spektrum v MeOH a MeCN, avšak predikuje stejné spektrum i pro vodný roztok. To je ale v rozporu s realitou (viz Tab. 4). Použití modelu b) pro vodný roztok, který aproximuje realitu blíže, vede k malému posunu k vyšším vlnovým délkám. Vypočtené spektrum však zůstává stále ještě daleko od

experimentálního (viz Tab. 4). Výpočet, vycházející z předpokladu, že ve vodném roztoku je absorbující částicí zwitterion, popisuje realitu lépe viz Tab.4.

Tab. 4: Porovnání maxim absorpčních pásů L1 v MeCN, MeOH a vodě získaných DFT výpočty s experimentálními daty. Polohy píků jsou uvedeny v nm. Vypočtené pásy v oblasti pod 200 nm nebylo možné porovnat s experimentálními daty kvůli absorpční hraně rozpouštědel.

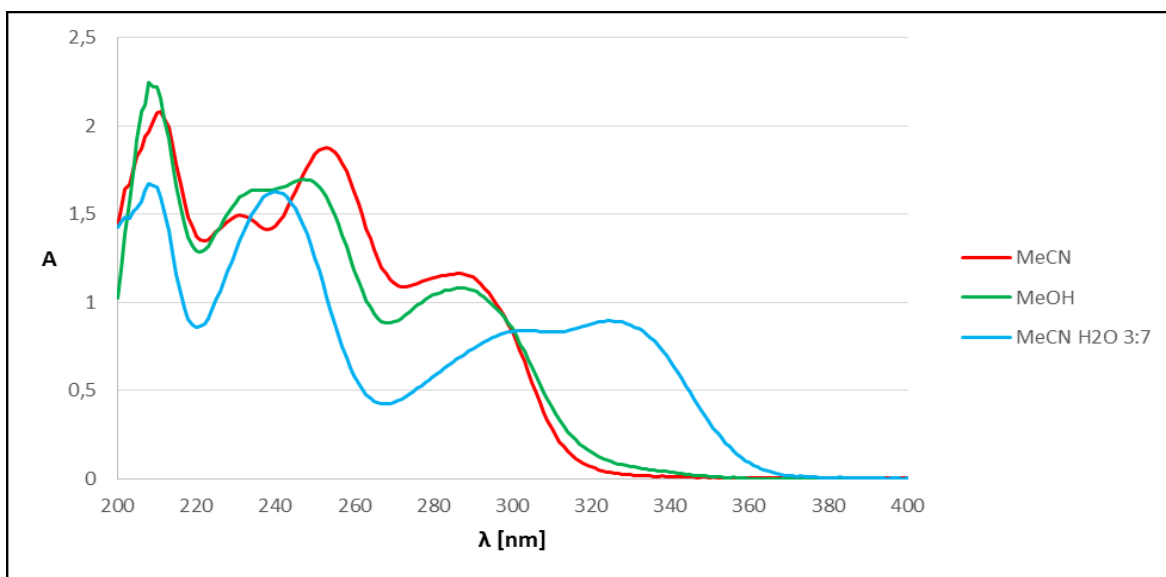
	MeCN	MeOH	H ₂ O
model implicitní solvatace	170; 193; 229; 276	170; 193; 229; 276	170; 193; 229; 276
hybridní model se 7 molekulami H ₂ O	-	-	172; 200; 232; 283
„zwitterion“	180; 191; 244; 299	180; 191; 244; 299	170; 198; 253; 305
Experimentální data	--; 203; 228; 288	--; 206; 228; 288	--; 206; 238; (301sh) 330

Spektra sloučenin L2 – L4 jsou podobná, opět se liší chování látek ve vodě od MeCN a MeOH. Sloučenina L2 má složitější spektrum než L1, se čtyřmi výraznými pásy, jejichž maxima odpovídají vlnovým délkám 211, 231, 253 a 287 nm v MeCN, MeOH. Spektrum L2 ve vodě musí být nahrazeno spektrem ve směsi acetonitril – voda v poměru 3:7 z důvodu rozpustnosti. Tato spektra jsou vyobrazena na Obr. 10.

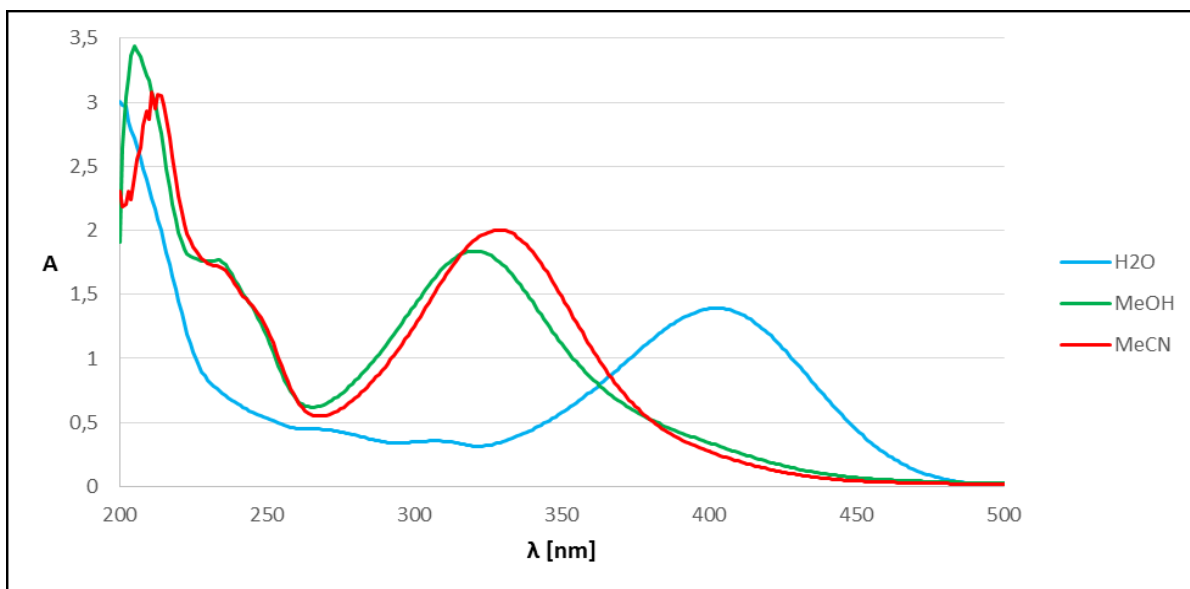
Spektrum látky L3, zobrazené na Obr. 11, je opět podobné spektru L1, se třemi pásy, jejichž maxima odpovídají v MeCN vlnovým délkám 213, 236 a 329, v MeOH 205, 235 a 320. Přítomnost nitroskupiny v poloze 4- vede k celkovému posunu pásů k vyšším vlnovým délkám ve spektrech v MeOH a MeCN. Tento efekt je nejvýraznější u pásu nejdále ve viditelné oblasti. Ve vodě je „levý“ pás posunut pod 200 nm, prostřední je nevýrazný (asi u 267 nm), nejširší, výrazný pás je posunut až k 406 nm, což se projeví intenzivním žlutým zabarvením roztoku.

Spektrum L4, zobrazené na Obr. 12, má rovněž tři výrazné pásy. V acetonitrilu jejich maxima odpovídají 206, 248 a 319 nm, v methanolu jsou poněkud posunuta k 208, 244 a 314 nm. Opět pozorujeme posun pásů vlivem působení nitroskupiny na aromatickém jádře fenolu. Z důvodů rozpustnosti muselo být spektrum vodného roztoku nahrazeno spektrem ve směsi MeCN – voda v poměru 1:10. Odpovídající polohy pásů jsou 204, 238 a 396 nm.

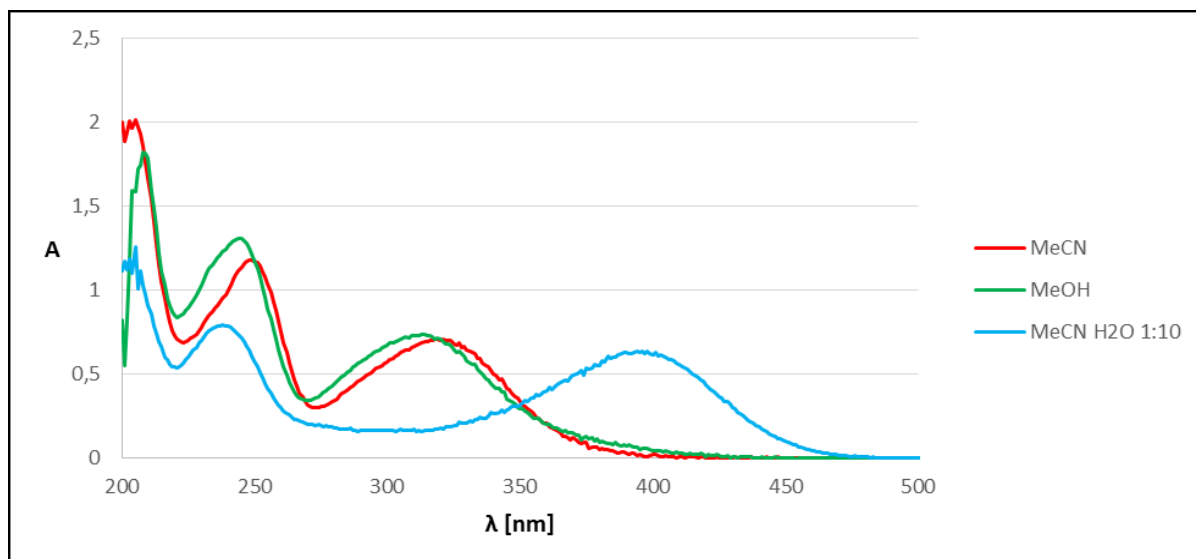
Vodíková vazba mezi fenolickou skupinou a nejbližším dusíkem jednoho z pendentních ramen má pravděpodobně podstatný vliv na UV-vis spektra všech těchto látek.



Obr. 10: Absorpční spektra ligandu L2 v MeOH, MeCN a MeCN – voda v poměru 3:7. Absorpčním maximům odpovídají pro MeOH 208, 235, 247 a 287 nm, pro MeCN 211, 231, 253 a 286 nm a pro směs MeCN a vody 209, 240 a 327 nm s raménkem u 302 nm.



Obr. 11: Absorpční spektra ligandu L3 v H₂O, MeOH a MeCN. Absorpčním maximům odpovídají pro vodu vlnové délky 200 a 403 nm, s nevýraznou absorpcí u 272 a 307 nm, pro MeOH 206, 235 a 320 nm a pro MeCN 211, 235 a 330 nm.



Obr. 12: Absorpční spektra ligandu L4 v MeOH, MeCN a MeCN s H₂O v poměru 1:10. Absorpčním maximům odpovídají pro MeOH 209, 245 a 315 nm, pro MeCN 204, 250 a 322 nm a pro směs MeCN a vody 202, 240 a 397 nm.

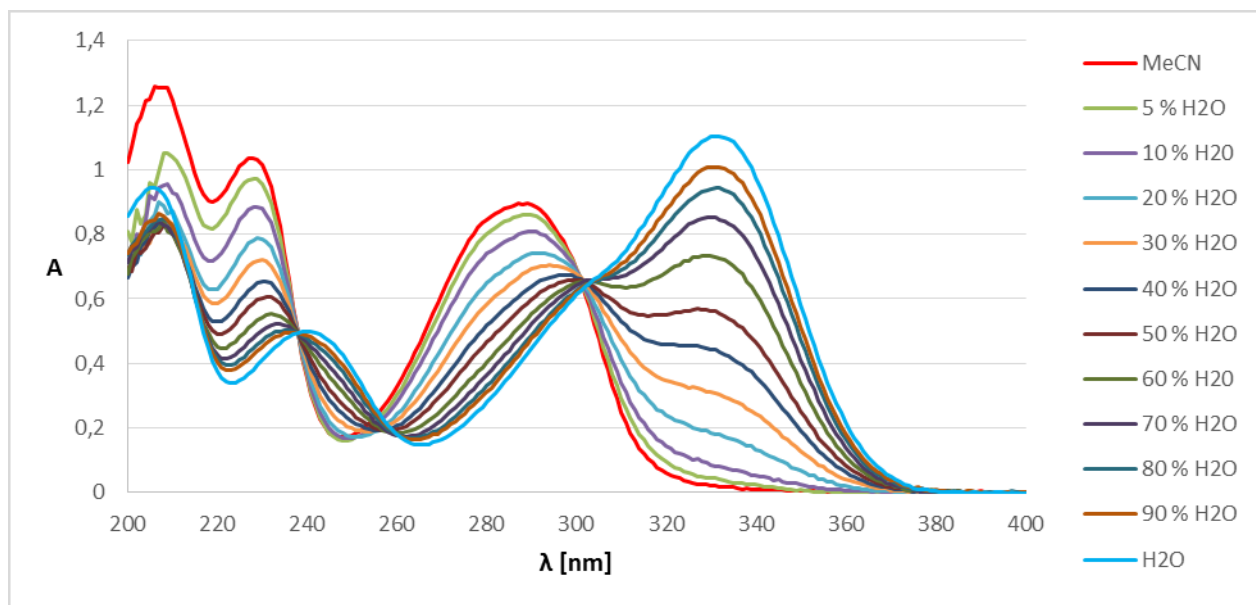
Odlišné spektrum L1 ve vodě musí být způsobeno odlišnou povahou absorbující částice. V methanolickém roztoku můžeme předpokládat vodíkovou vazbu mezi fenolickou skupinou a nejbližším dusíkem jednoho z pendantních ramen. Tato vazba existuje v pevné fázi, byla nalezena ve struktuře L1^[5] i L2 (viz Struktury). Pravděpodobně bude zachována i v roztocích v MeOH a MeCN. Ve vodném roztoku můžeme předpokládat přerušení této vazby, vznik jakéhosi zwitteriontu a „uvolnění pendantního“ ramene. Tato konformace sloučeniny L1 může být dále stabilizována vodíkovými vazbami s rozpouštědlem. Přestože lze z geometrie molekuly předpokládat existenci vodíkové vazby N – H ... O, tedy přenos vodíku z fenolické skupiny na dusík, jedná se o jinou částici, u které lze předpokládat jiné rozložení elektronové hustoty na centrálním fenolickém jádru.

Alternativním dějem by mohl být přenos protonu na molekulu vody. Tento děj však není pravděpodobný, jak vyplývá z titrace sloučenin L1 a L2 roztokem dipea v MeCN. Obr. 8.1 v Dodatcích ukazuje, že k interakci nedochází.

3.3.2 Systémy MeCN – H₂O

Vodíková vazba mezi fenolickou skupinou a nejbližším dusíkem jednoho z pendentních ramen v substituovaných fenolech L1 – L4 může být „narušena“ několika způsoby:

První z nich je vznik zwitteriontu vlivem rozpouštědla, vody, která je schopná tvořit silné a četné H-vazby.



Obr 13.: Absorpční spektra ligandu L1 v různých poměrech MeCN a H₂O. Se zvyšujícím se podílem vody se pásy u 228 a 288 nm posouvají k 238 a 330 nm.

Jak je zřejmé z obr. 13, se zvyšujícím se podílem vody se pásy pro sloučeninu L1 u 228 a 288 nm posouvají k vyšším vlnovým délkám (238 a 330 nm). Zřetelné isosbestické body nasvědčují, že se jedná o jednoduchou rovnováhu, kdy jedna forma L1 (ta s H-vazbou) přechází ve druhou formu (zwitterion).

Ve snaze porozumět efektu rozpouštědla byla rovněž změřena ¹H NMR spektra fenolu L1 v D₂O, CD₃OD a CD₃CN a získané hodnoty byly porovnány se spektrem měřeným v CDCl₃. Pozorované rozdíly chemických posunů jsou shrnuty v Tab. 5, avšak nepodařilo se je podrobněji interpretovat.

Tab. 5: Hodnoty piků ^1H NMR spekter látky L1 měřených v různých rozpouštědlech.

Hodnoty posunů jsou uvedeny v ppm.

	D ₂ O	CD ₃ OD	CD ₃ CN	CDCl ₃
CH=O	9,29	9,57	9,81	9,81
aromatické H	7,55	7,50	7,64	7,62
benzylové H	3,68	3,56	3,69	3,70
CH ₂ skupiny piperazinu	2,54 2,72	2,35, 2,44	2,42, 2,54	2,43 – 2,56
N-CH ₃	2,21	2,11	2,24	2,30

V případě UV-VIS spekter ligandu L2 (viz Obr. 7.2 v Dodatcích) pozorujeme obdobný efekt. Se zvyšujícím se podílem vody se podobně jako u L1 nejširší pás posouvá výrazně doprava, k 327 nm. Nejvyšší pás, s maximem odpovídajícím 253 nm a (menší) pás odpovídající 231 nm „mizí a slévají se“ do jediného pásu s maximem odpovídajícím 240 nm. Spektrum vodného roztoku je nahrazeno v tomto případě roztokem v MeCN se 70 % vody; při vyšším obsahu vody již není látka L2 rozpustná za laboratorní teploty. Přestože z důvodů rozpustnosti nelze získat spektrum L2 pouze ve vodě, můžeme předpokládat, že vodíková vazba má zásadní vliv na charakter UV-VIS spekter obdobně jako v případě L1, a díky zřetelnému isosbestickému bodu kolem 300 nm že jde opět o jednoduchou rovnováhu jako v případě látky L1.

Titrace v systémech MeCN – voda pro L3 a L4 nebyly měřeny.

3.3.3 Titrace bází

Druhou možností, jak rozrušit tuto vodíkovou vazbu, je deprotonizace fenolického kyslíku.

Při titraci L1 roztokem [Me₄N]OH v aq-MeCN² (viz Obr. 14) nedochází až do přídavku 2,8 e hydroxidu ke změně, poté se sledovaný pás posouvá od 288 k 348 nm, a to až do přídavku přibližně 11 e. (viz Obr. 7.3 v Dodatcích) Zřetelně jsou patrné isosbestické body u 240, 261 a 306 nm, které nasvědčují, že se jedná o jednoduchou rovnováhu, kdy fenol L1 přechází na fenolát (L1)¹⁻.

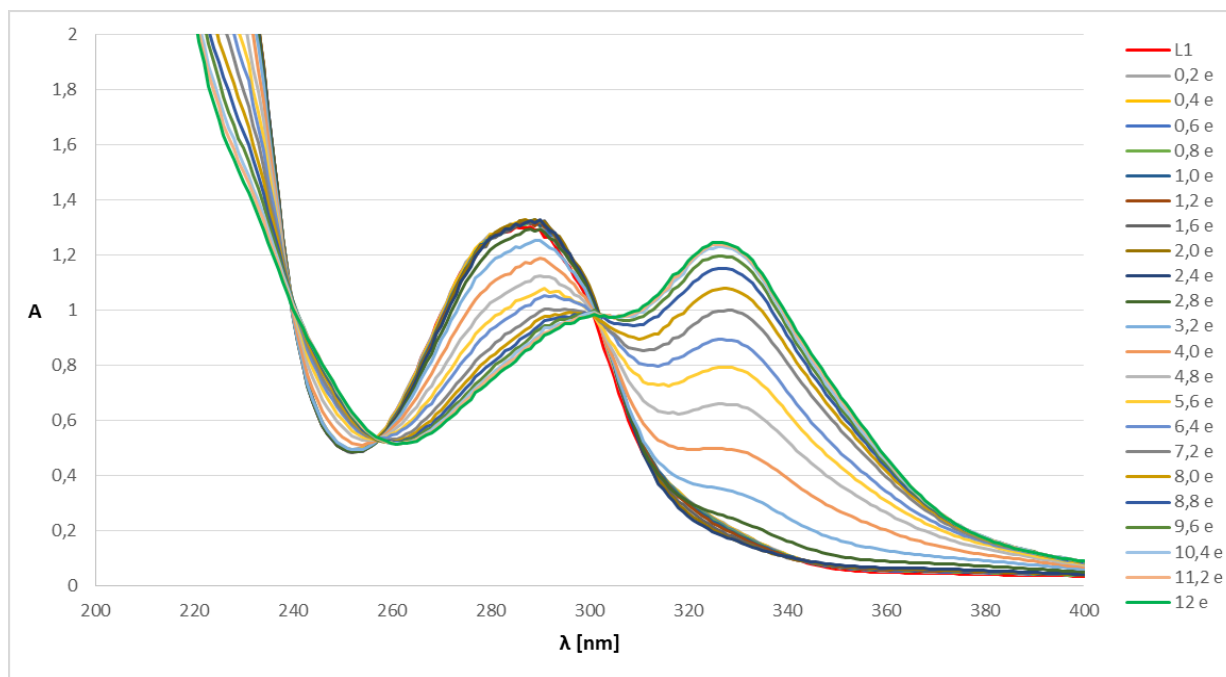
Jak je zřejmé z Obr. 15, při titraci látky L2 roztokem [Me₄N]OH v aq-MeCN se pásy posouvají k vyšším vlnovým délkám. Zřetelně jsou patrné isosbestické body

² MeCN s 3 obj. % H₂O. (viz Experimentální část)

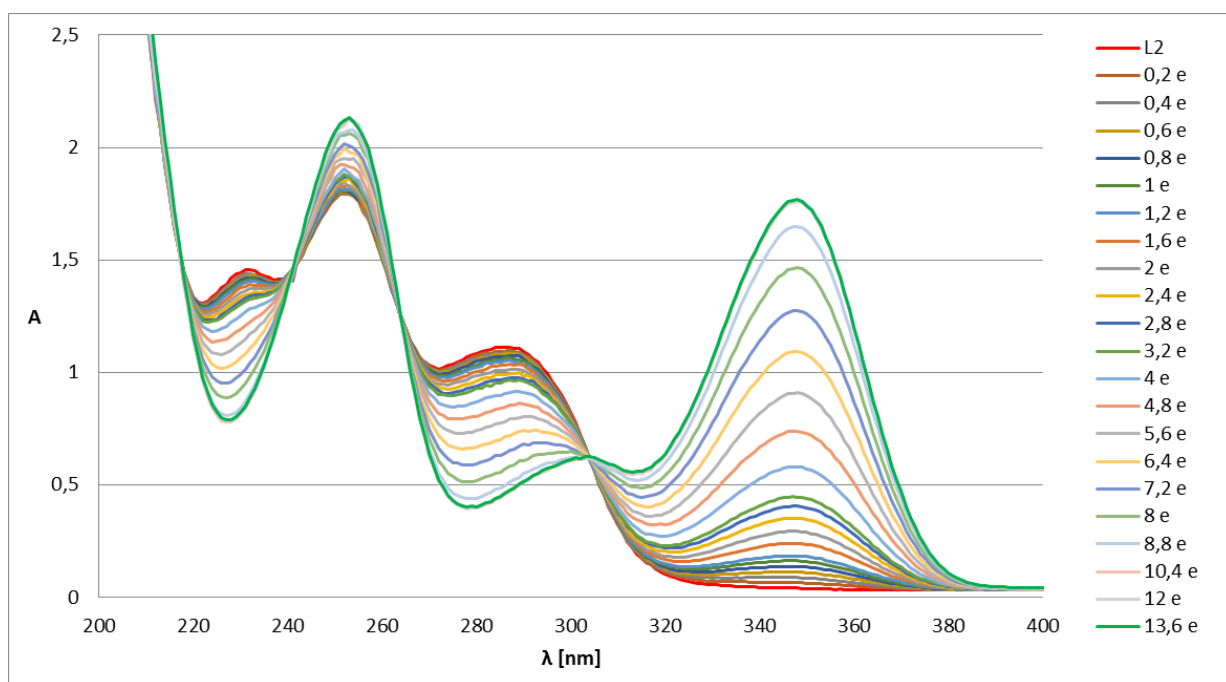
(241, 264 a 304 nm), které nasvědčují, že se jedná opět o jednoduchou rovnováhu, kdy fenol L2 přechází na fenolát (L2)¹⁻.

Při titraci L3 roztokem [Me₄N]OH v aq-MeCN se poloha posledního pásu rovněž posouvá vpravo, a to od 330 k 430 nm. Tato změna je viditelná i pouhým okem, roztok je žlutý. Po přidavku 2 ekvivalentů báze už se spektra nemění. (Viz Obr. 7.4 v Dodacích.)

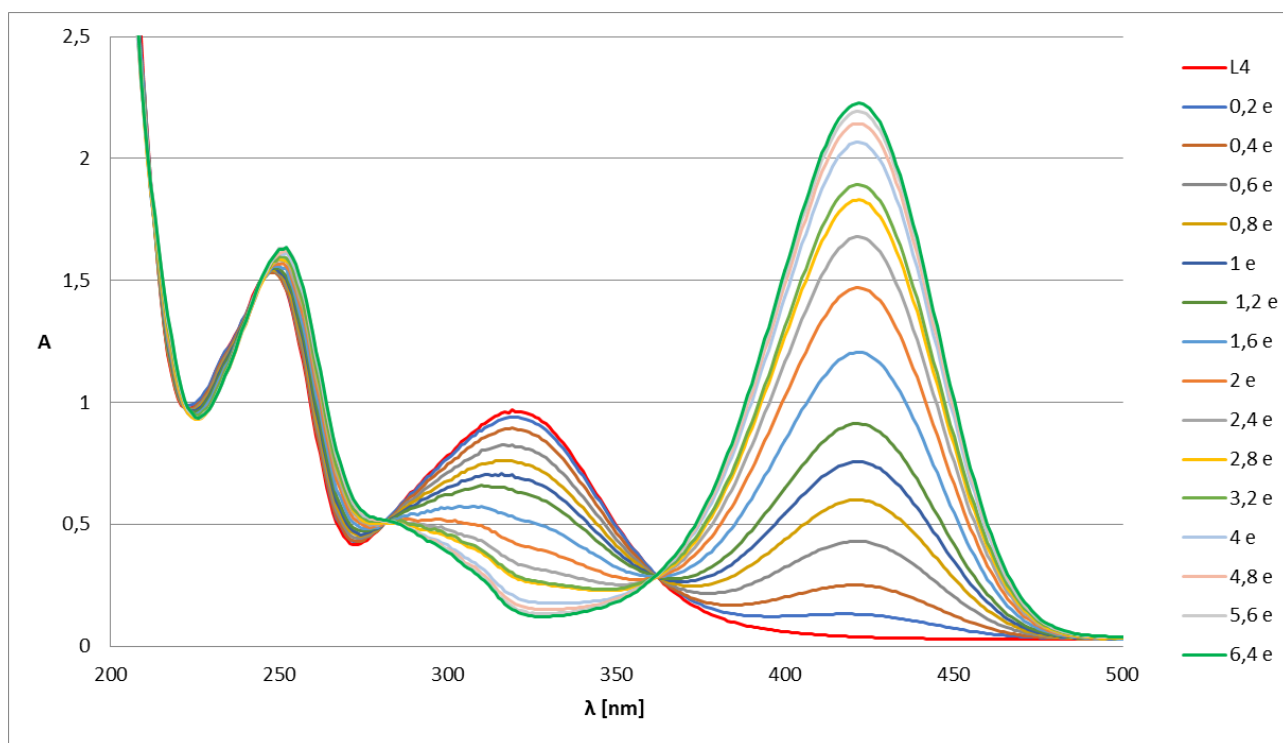
Na Obr. 16 je zobrazena titrace látky L4 roztokem [Me₄N]OH v aq-MeCN. Poloha posledního pásu se výrazně posouvá k vyšším hodnotám (téměř o 100 nm), do viditelné oblasti. Poloha pásu kolem 248 nm se prakticky nemění. Opět je zřetelný isosbestický bod kolem 360 nm, který nasvědčuje, že se jedná o jednoduchou rovnováhu, kdy fenol L4 přechází na fenolát (L4)¹⁻. Barevná změna roztoku L4 po přidavku báze je vyobrazena na Obr. 16a.



Obr. 14: Absorpční spektra ligandu L1 s přidavky [Me₄N]OH. Pás u 348 nm roste přibližně od přidavku 2,8 e do 11 e báze. Isosbestické body se nacházejí u 240, 261 a 306 nm.



Obr. 15 Absorpční spektra ligandu L2 s přidavky $[\text{Me}_4\text{N}]\text{OH}$. Pás u 348 nm roste zhruba do přidavku 10 e báze. Isosbestické body u 241, 264 a 304 nm.



Obr. 16: Absorpční spektra ligandu L4 s přidavky $[\text{Me}_4\text{N}]\text{OH}$. Pás u 348 nm roste zhruba do přidavku 6 e báze. Isosbestické body se nacházejí u 223, 244, 281 a 362 nm.



Obr. 16a: Nalevo je roztok L4 o koncentraci přibližně $6 \cdot 10^{-5}$ M v aq-MeCN. Napravo je tentýž roztok s přidavkem přibližně pěti e $[Me_4N]OH$.

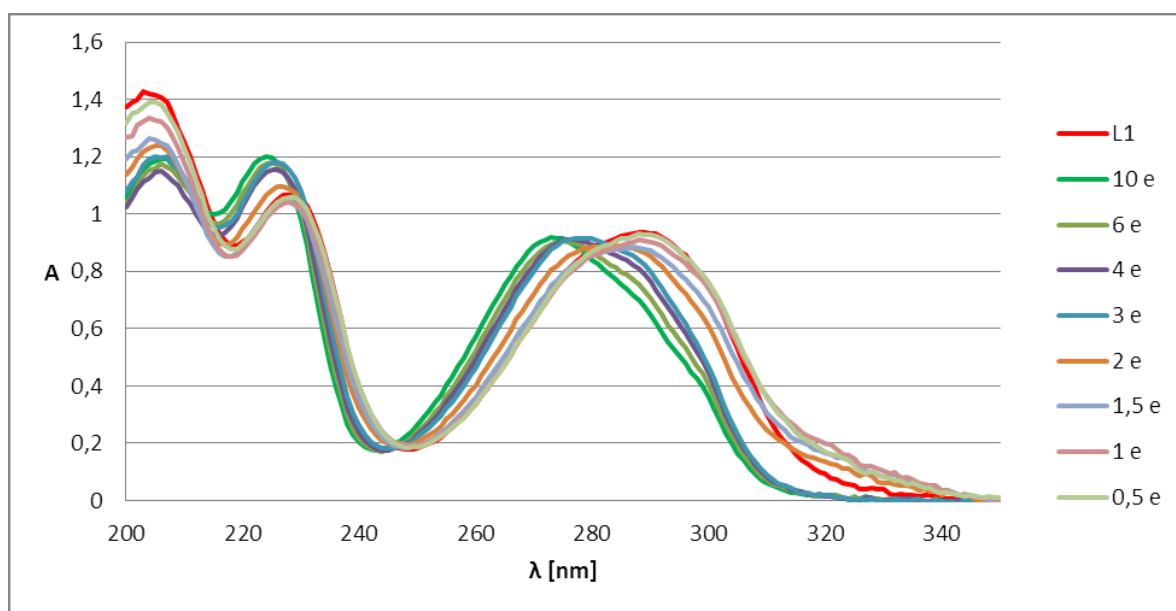
Při titraci ligandů bází byl kromě hydroxidu tetrabutylamonného použit i hydroxid sodný. Získané výsledky byly totožné, takže je zřejmé, že se jedná skutečně o deprotonizaci a nikoli o interakci se sodnými kationty.

3.3.4 Titrace kyselinou

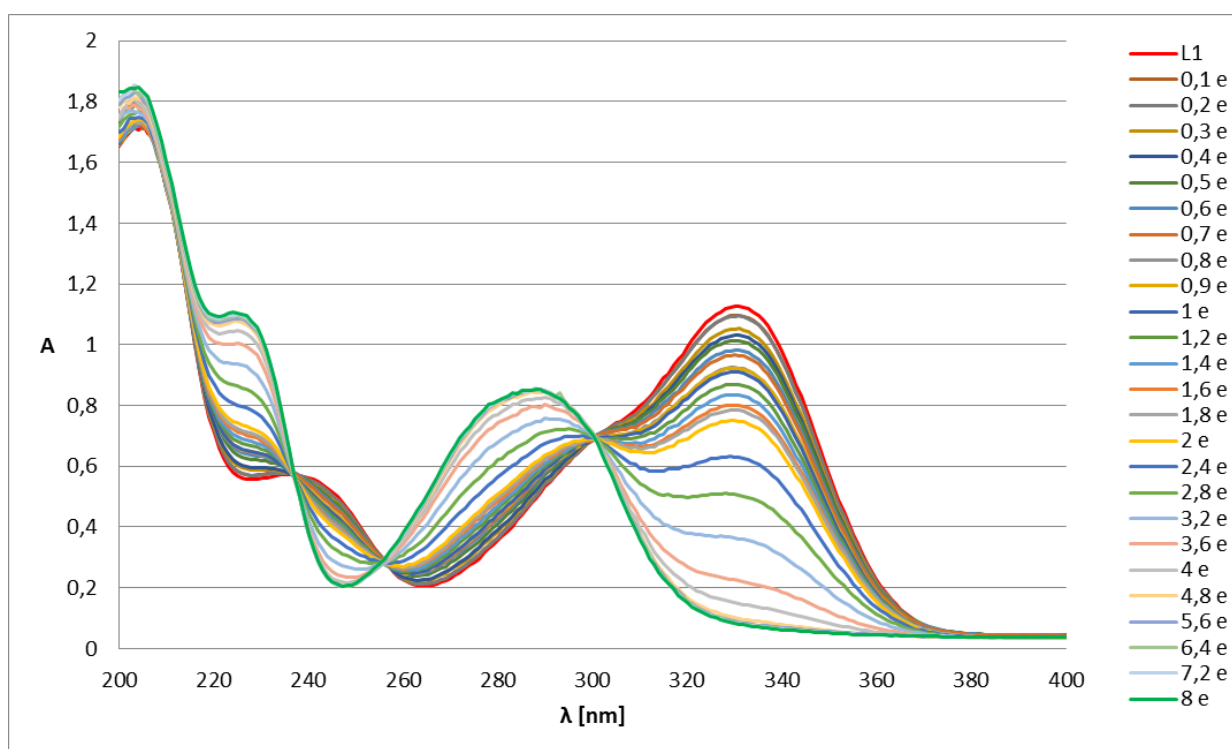
Třetí možností, jak rozrušit tuto vodíkovou vazbu, je protonizace dusíkových atomů pendantních ramen, která vede ke kationtům $(L)^{1+}$ až $(L)^{4+}$ v závislosti na množství přidané kyseliny. Některé soli těchto kationtů $(L1)^{1+}$ až $(L1)^{4+}$ byly připraveny v pevné fázi a určena jejich struktura^{[13], [14]}.

Na obr. 17 je předběžná titrace sloučeniny L1 roztokem $HClO_4$ v aq-MeCN. Isosbestické body v systému nejsou, pravděpodobně může vznikat v rovnováze několik protonizovaných částic současně. Spektra podrobnější titrace L1 v oblasti 240 až 340 nm jsou na Obr. 7.5 v Dodatcích.

Systém L1 – $HClO_4$ se ale chová odlišně, pokud je jako rozpouštědlo použita voda, viz Obr. 18. Zde byly pozorovány zřetelné isosbestické body u 236, 257 a 298 nm, což by nasvědčovalo jednoduché rovnováze.



Obr. 17: Absorpční spektra ligandu L1 s přidavky HClO_4 v aq-MeCN. Absorpční maxima se mění z 203, 228 a 288 nm pro samotný L1 na 206, 224 a 273 nm pro 10 ekvivalentů kyseliny. Isosbestické body nejsou patrné. (Viz též spektra podrobnější titrace na obr.7.5 v Dodatcích.)

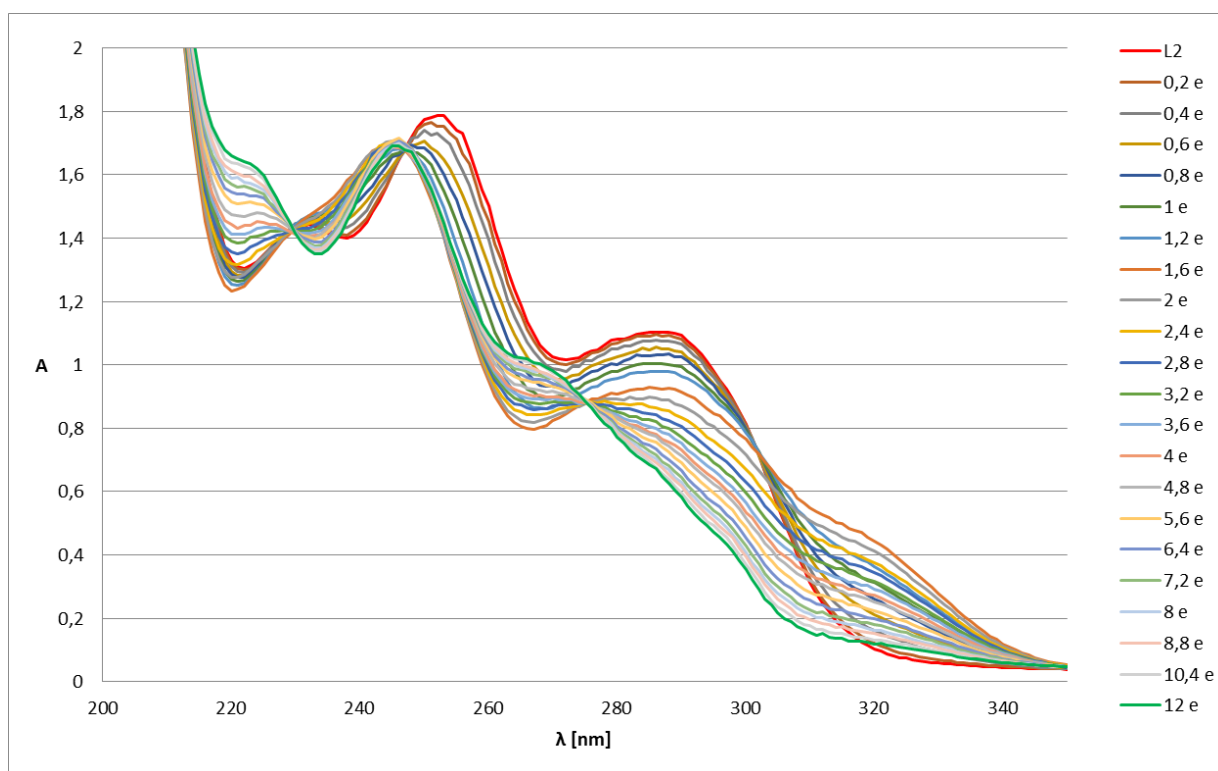


Obr. 18: Absorpční spektra ligandu L1 s přidavky HClO_4 ve vodě. Absorpční maxima se mění z 206, 238, a 330 nm s raménkem u 301 nm pro samotný L1 na 203, 225 a 288 nm pro 5 a více ekvivalentů kyseliny. Isosbestické body se nacházejí u 236, 257 a 298 nm.

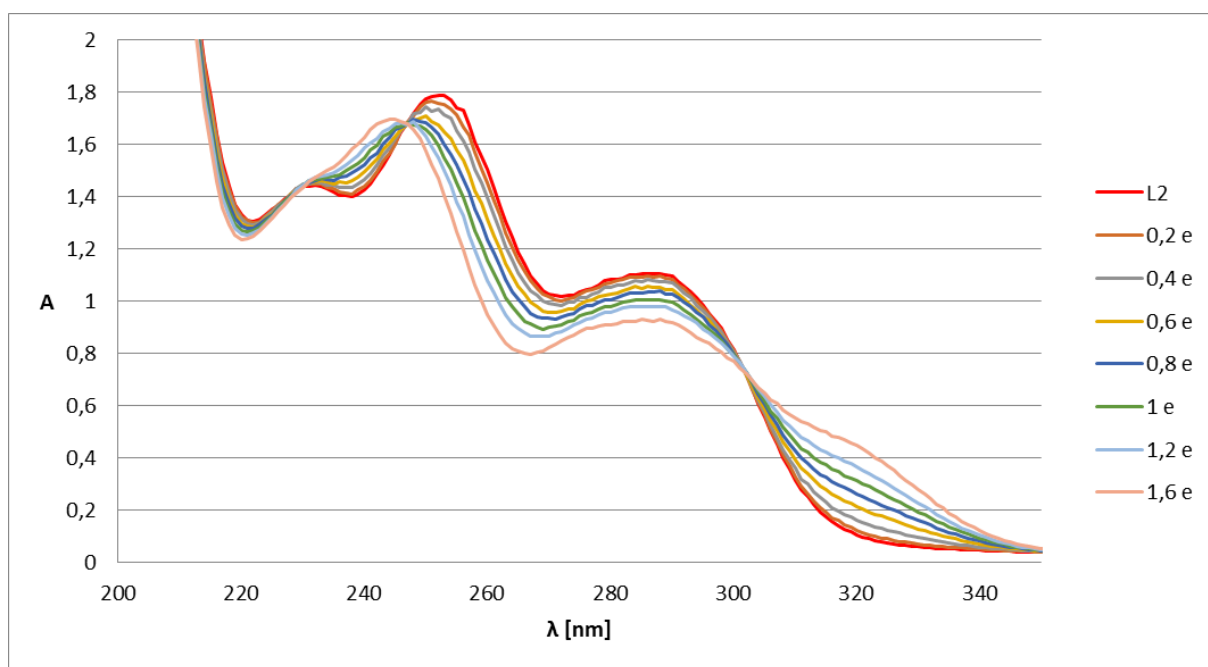
Na obr. 19 je znázorněna titrace sloučeniny L2 roztokem HClO_4 . Po přidavku 1,6 ekvivalentu kyseliny dochází k nápadné změně. Rozdělíme-li titraci na dvě části (od 0 do 1,6 e a 1,6 až 12 e) – viz obr 19a a 19b, získáme dva „subsystemy“ s isosbestickými body. Podle obrázků „řezů“ (viz Obr. 7.6 v Dodatcích) to pravděpodobně odpovídá dvěma odděleným protonizacím. První z nich dává stechiometrii snad nad 1,6 protonu na L2, a pak další úplná (?) protonizace.

Protonizace v systému L3 – HClO_4 v aq-MeCN probíhá obdobně jako s L1, s posunem maxima sledovaného pásu od 330 k 312 nm. Ani zde nejsou jasné isosbestické body, v systému pravděpodobně vzniká více protonizovaných částic. Viz obrázek 7.7 v Dodatcích.

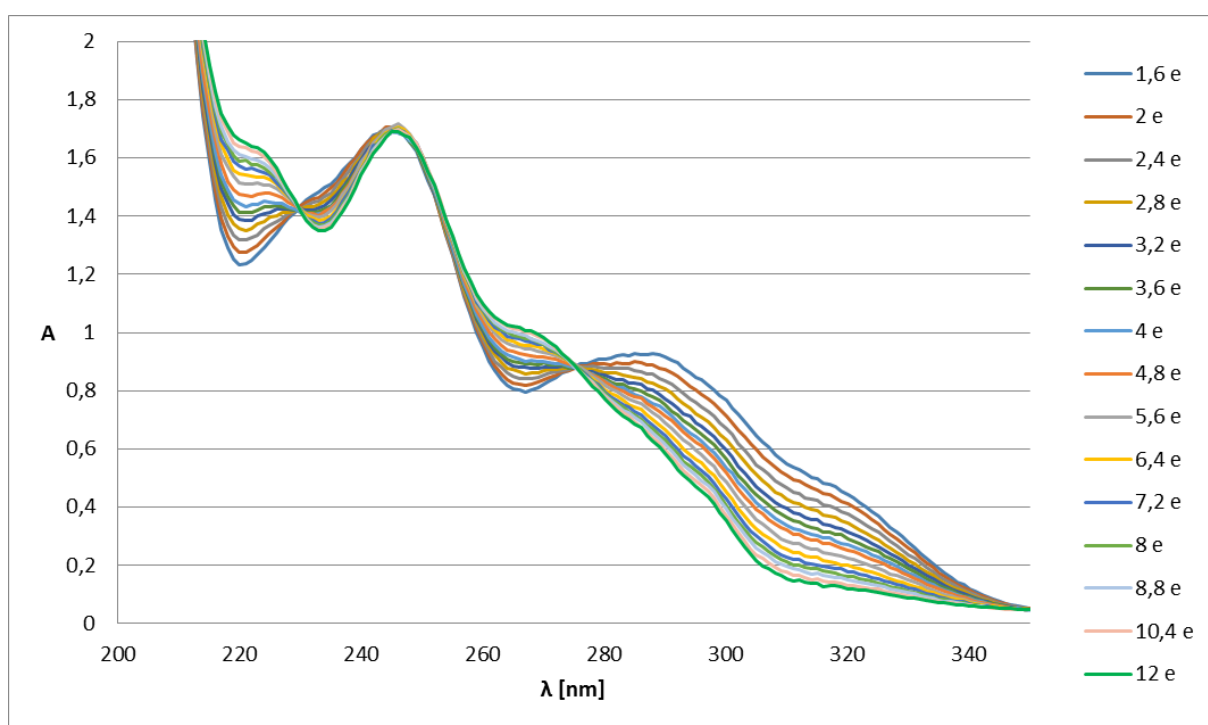
Situace je odlišná při titraci L4, zobrazené na obr. 20, kde přítomnost isosbestických bodů u 246, 268 a 310 nm poukazuje spíše na jednoduchou rovnováhu.



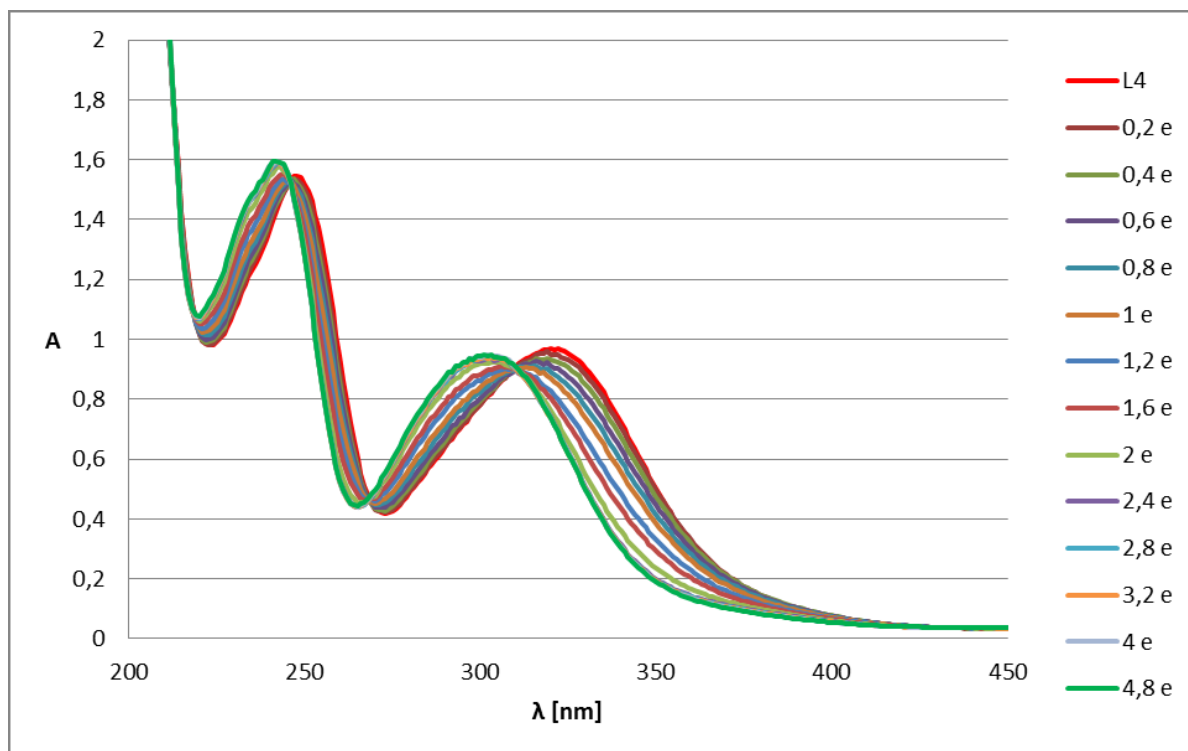
Obr. 19: Absorpční spektra ligandu L2 s přidavky HClO_4 v aq.-MeCN. Po přidavku 1,6 ekvivalentu kyseliny dochází k nápadné změně – viz obr 19a a 19b.



Obr. 19a: Absorpční spektra ligandu L2 s přidavky HClO_4 v aq-MeCN pro přidavky 0 až 1,6 e. Absorpční maxima se posouvají od 253 a 286 nm k 245 a 287 nm s raménkem u 320 nm. Isosbestické body se nacházejí u 230, 251 a 302 nm.



Obr.19b: Absorpční spektra ligandu L2 s přidavky HClO_4 v aq-MeCN pro přidavky 1,6 až 12 e. Absorpční maximum u 287 nm se posouvá k 268 nm, raménko u 320 nm zaniká. Isosbestické body se nacházejí u 230, 250 a 276 nm.



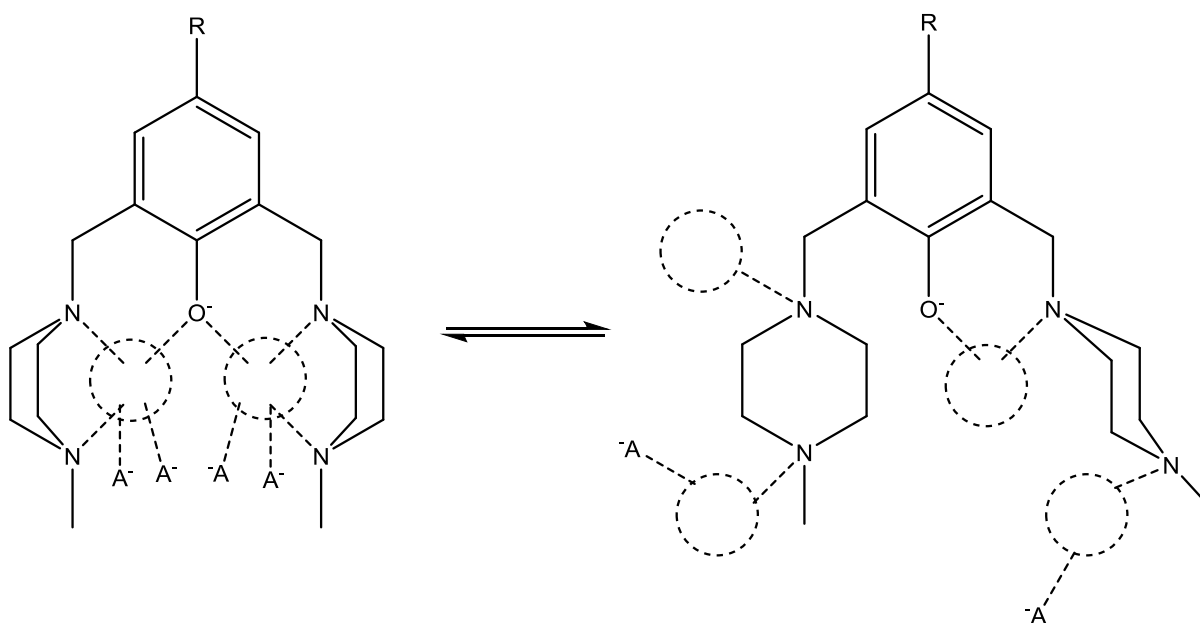
Obr. 20: Absorpční spektra ligandu L4 s přidavky HClO_4 v aq-MeCN. Maxima pásů se posouvají od 248 a 319 nm ke 242 a 303 nm, s isosbestickými body u 246, 268 a 310 nm. Po přidavku 2,4 ekvivalentů kyseliny se již spektra nemění.

3.3.5 Interakce s měďnatými solemi

Konečně čtvrtým dějem, při kterém zaniká vodíková vazba mezi fenolickou skupinou a nejbližším dusíkem jednoho z pendantních ramen, je koordinace kovového iontu (Cu(II)). Na obrázcích 22 a 7.8 až 7.10 v Dodatcích jsou vidět změny UV-VIS spekter látek L1 – L4 při interakci s roztokem měďnatých kationtů s nekoordinujícím aniontem v aq-MeCN.

Na rozdíl od titrací ligandu L1 různými měďnatými solemi ve vodě, kdy jsou si spektra velmi podobná^[5], je situace ve zvoleném rozpouštědle složitější. Vznik těchto komplexů je patrně složitější a uplatňuje se více meziproductů. Přestože ligand má více donorových atomů, prvním krokem bude asi vznik částice s poměrem $\text{L} : \text{M} = 1 : 1$, kde se bude na koordinaci podílet fenolový kyslík spolu s nejbližším dusíkovým atomem. Při dalším přidávání kovu pak komplex $1 : 1$ bude asi následně buď jen zachytávat další ionty na volná vazebná místa, anebo se celý komplex „přestaví“ na dvoujaderný můstkový. V pevné fázi známe struktury odpovídající první $[\text{Pd}_2\text{L1}(\text{Cl})_4]$ ^[5] i druhé možnosti: $[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{phPO}_2\text{H})_2]\text{ClO}_4$ ^[5]. Jednojadernému meziproductu

odpovídá sloučenina K3. Představa, že bez přidání koordinujícího aniontu vznikne stabilní a definovaný dvoujaderný komplex s volnými místy, která budou následně vázat anion, není tedy zřejmě správná.

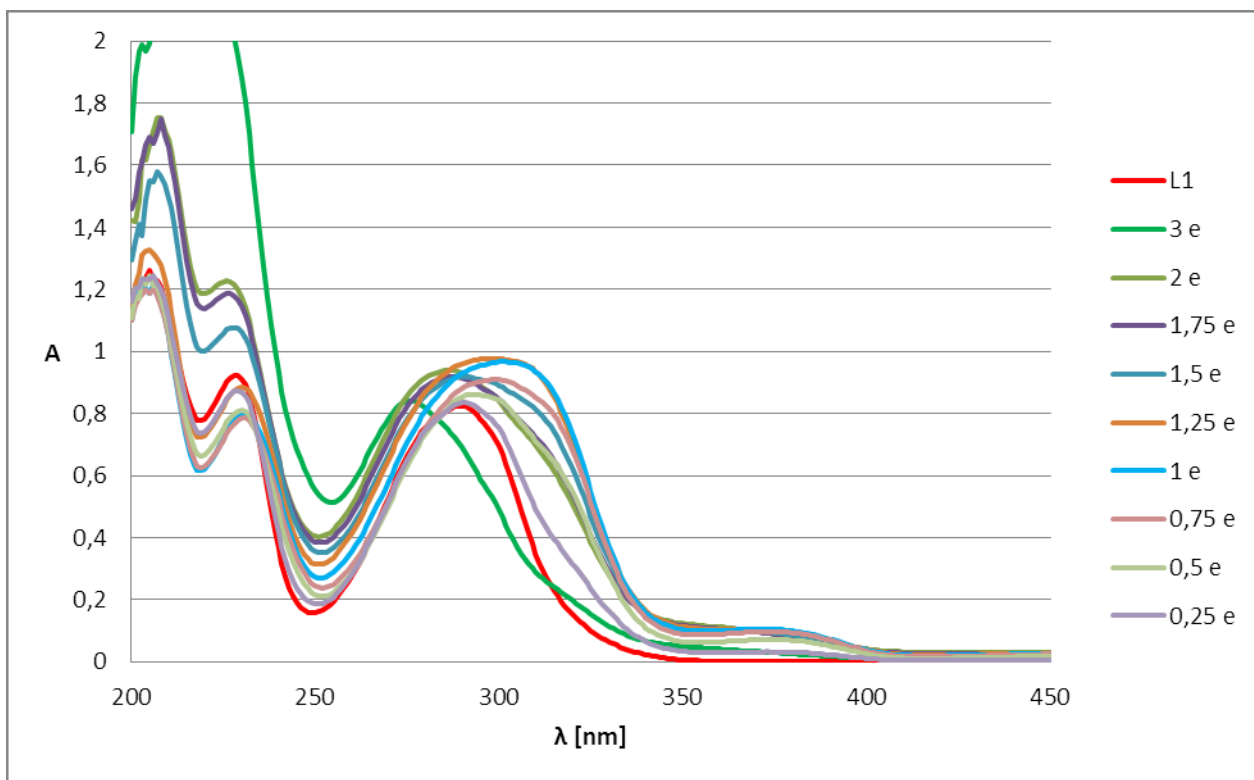


Obr. 21: Potenciální vazebná místa ligandů L1 – L4 v komplexech. Obrázek vlevo schématicky znázorňuje vazebná místa ve strukturách komplexů L1 a L3, pozorovaných v pevné fázi^{[5][15]}. Ve zředěných roztocích však může být situace podstatně složitější, s mnoha možnými způsoby interakce ligandu, Cu(II) a aniontů.

Při studiu interakcí ligandů s Cu(II) byly L1 až L4 nejprve titrovány roztokem chloristanu měďnatého, který byl zvolen jako sůl s minimálně koordinujícím aniontem.

Při titraci L1 vzniká patrně nejprve částice s poměrem ligand-kov 1:1, poté přechází na další částici o poměru 1:2, jak je zřejmé z obr. 22. O tom, že rovnováha není jednoduchá, svědčí nepřítomnost isosbestických bodů.

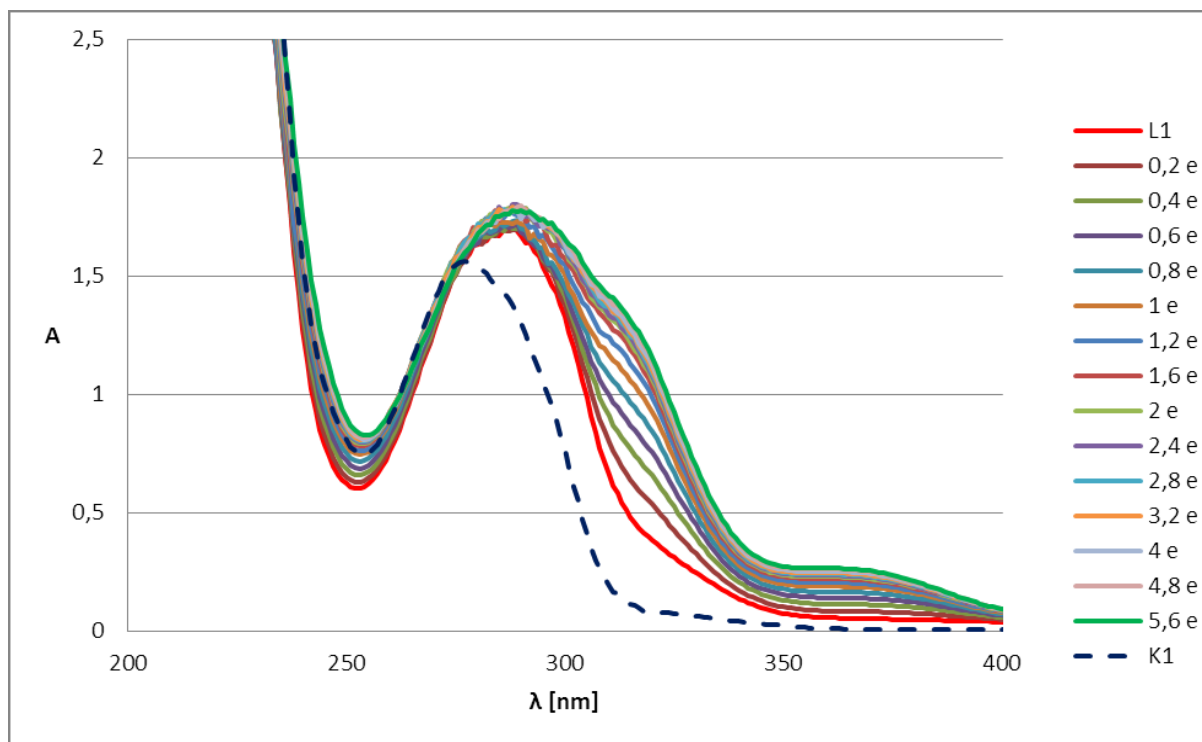
Obdobný efekt pozorujeme i při interakci chloristanu měďnatého s fenoly L2, L3 a L4. Protože obrázky nejsou příliš instruktivní, jsou zařazeny pouze do Dodatků (obr. 7.8 až 7.10).



Obr. 22: Absorpční spektra ligandu L1 s přidavky chloristanu měďnatého. Maximum sledovaného pásu se nejprve posunuje vpravo z 288 k 301 nm a poté vrací zpět k 276 nm.

Titrace ligandů L1 a L2 dusičnanem měďnatým poskytla odlišné výsledky. Maximum pozorovaného absorpčního pásu u 288 nm se v podstatě nemění, avšak postupně narůstají raménka u 315 a 367 nm. Porovnáme-li tato spektra se spektrem dříve připraveného a charakterizovaného komplexu K1 ($[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – viz Experimentální část), poloha pásu se výrazně liší - viz Obr. 23.

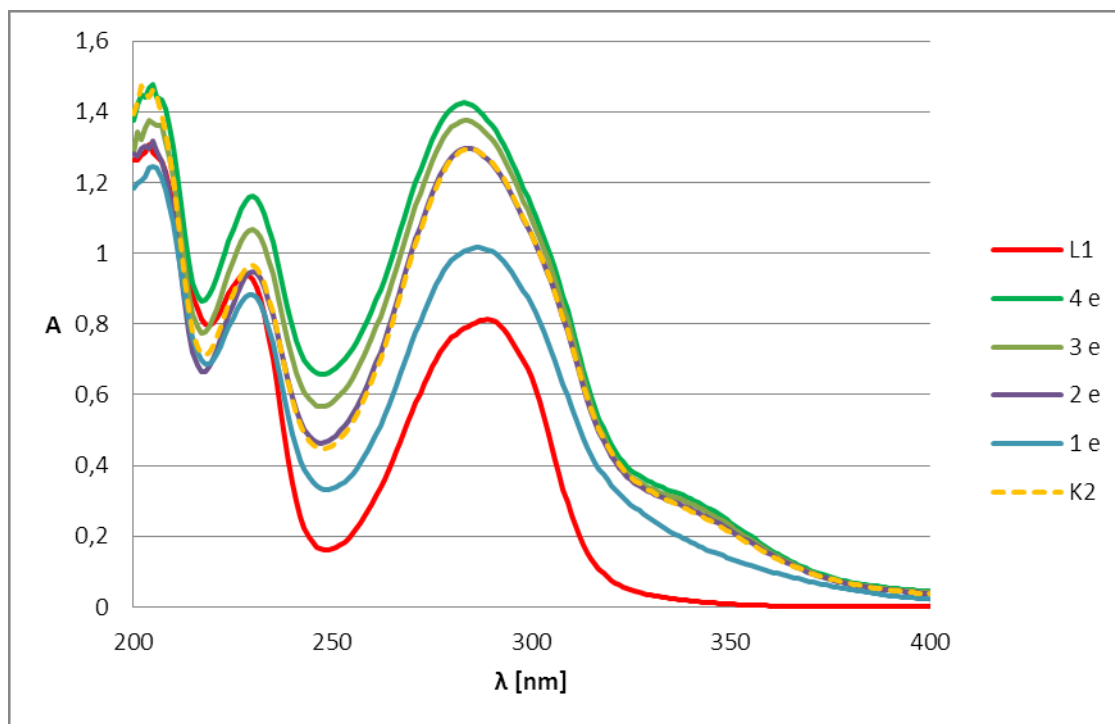
Obě dvě titrace ukazují na tvorbu komplexu 1 : 1, který následně přechází ve složitější částici(e) – viz obr. 7.11 a 7.12 v Dodatcích.



Obr. 23: Absorpční spektra ligandu L1 s přidavky dusičnanu měďnatého. Maximum pozorovaného pásu zůstává u 288 nm, postupně rostou raménka u 315 a 367 nm. Spektrum komplexu (K1) je vyznačeno čárkovaně a jeho maximum odpovídá 277 nm.

V případě octanu měďnatého, tedy soli s dobře koordinujícím kationtem, vzniká pravděpodobně od počátku především částice s poměrem ligand-kov 1:2, jak lze předpokládat z jednoduššího spektra. Spektrum roztoku komplexu $[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$ (K2), který byl připraven z krystalické látky (viz Experimentální část), přesně odpovídá spektru L1 s dvěma ekvivalenty octanu měďnatého (viz obr. 24). Částice přítomná v roztoku by měla odpovídat komplexu K2, jehož struktura je známa^[5].

Titrace L2 octanem měďnatým má podobný průběh – viz obr. 7.13 v Dodatcích. Chybí však srovnání s komplexem o známé struktuře. Nepodařilo se takovýto komplex připravit v pevném stavu.



Obr. 24: Absorpční spektra ligandu L1 s přísavky octanu měďnatého. Maximum sledovaného pásu se posunuje vlevo od 288 ke 283 nm. Spektrum komplexu $[Cu_2L1(CH_3COO)_2]ClO_4$ (K2) je vyznačeno čárkovane a odpovídá spektru L1 s přísavkem dvou ekvivalentů octanu měďnatého.

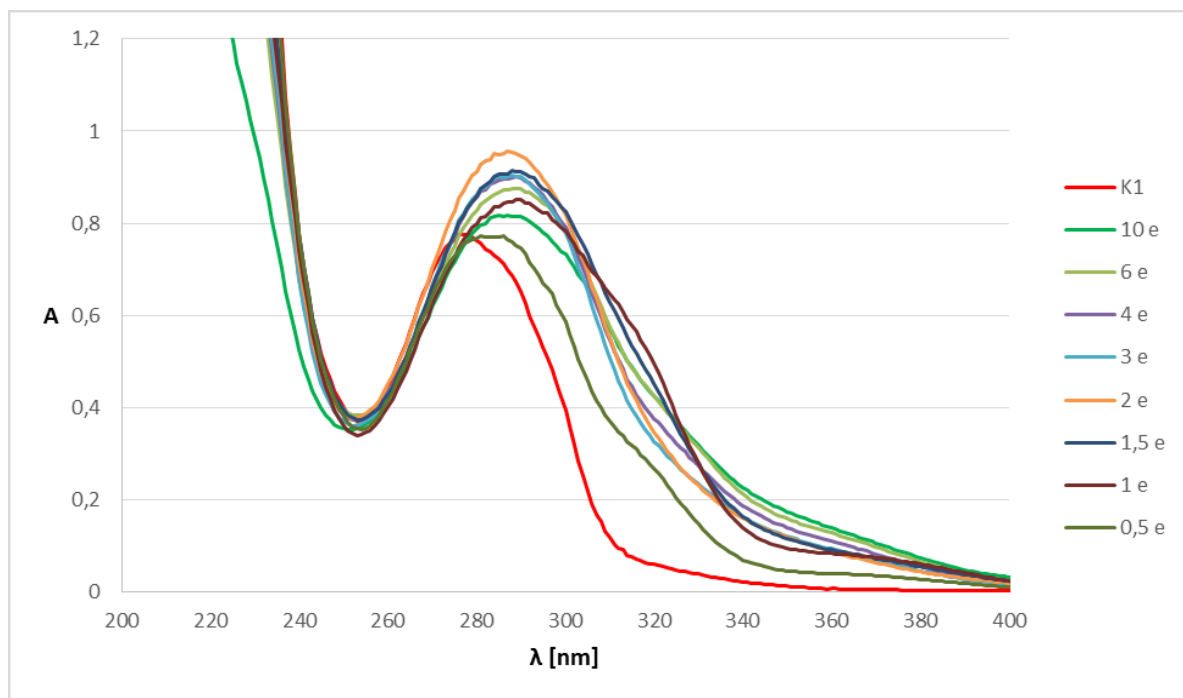
3.3.6 Systémy Ligand – Cu(II) – anion

Interakce v trojném systému ligand – Cu(II) – koordinující anion jsou velmi složité. Jako nejsnadnější se zdá začít studiem systému K1 – octan (Viz Experimentální část).

Obr. 25 a „průřezy“ (viz obr. 7.14 v Dodatcích) ukazují na interakce v poměru K1 : octan = 1 : 1 a 1 : 2. Velmi podobné výsledky byly získány i v systému K1 – benzoan (viz Obr. 7.15 v Dodatcích).

Obdobný komplex jako je K1, ale s ligandem L2 se izolovat v pevném stavu a charakterizovat nepodařilo. Proto jsem se pokusila sledovat interakce mezi „in situ“ komplexy, připravenými z roztoků ligandů L1 a L2 s roztokem $Cu(ClO_4)_2$ v poměrech 1 : 1 a 1 : 2, a octanem nebo benzoanem. V případě ligandu L1 jsou si titrace jak poměru 1 : 1 tak i poměru 1 : 2 octanem i benzoanem velmi podobné a nepřiliš přehledné - viz obr 7.16 až 7.19 v Dodatcích. Odpovídají asi kompletní „přestavbě“ částic v roztoku. Zdá se, že „limitní komplex“ se stechiometrií L1 – Cu(II) – karboxylát = 1 : 2 : 2 má spektrum velmi podobné komplexu K2, jehož strukturu v krystalu známe. Pokud je karboxylátem benzoan,

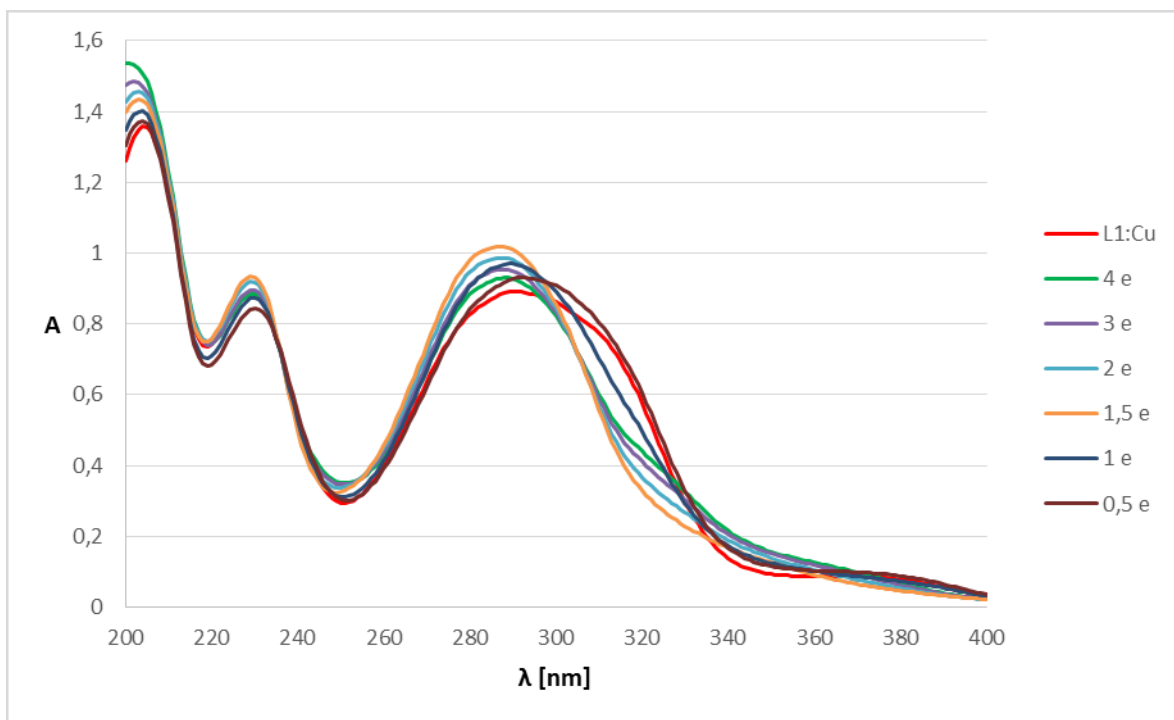
dochází pouze k posunu „hlavního“ pásu asi o pět nm směrem k UV. Podrobnější a přesnější závěry budou vyžadovat další experimenty.



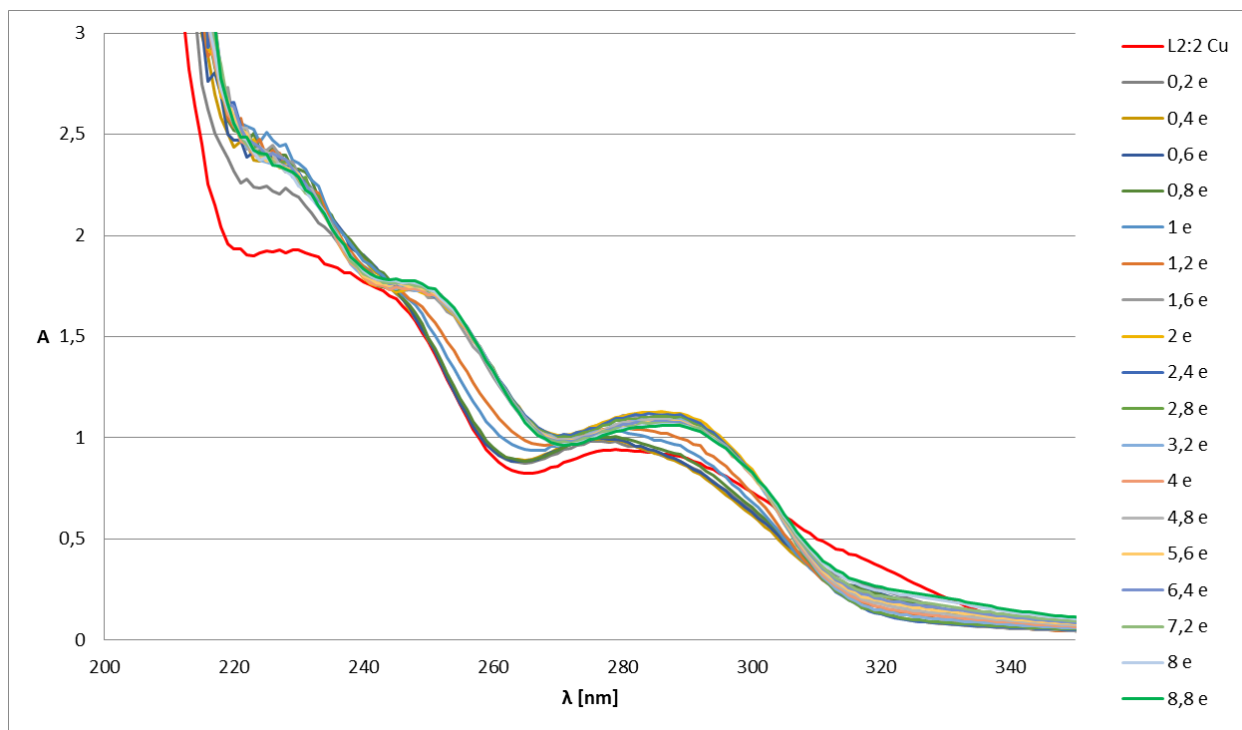
Obr. 25: Absorpční spektra komplexu K1 s přidávkou octanu tetramethylamonného. Maximum sledovaného pásu se posunuje vpravo od 277 ke 290 nm a poté mírně zpět ke 286 nm.

Titrace v systému L2 – Cu(II) – octan jsou znázorněny na obr. 7.21 v Dodatcích a na obr. 27. Titrace poměru 1 : 1 není příliš přehledná a odpovídá patrně kompletní přestavbě částic. Titrace poměru 1 : 2 je podstatně přehlednější. Z obr. 7.22 v Dodatcích lze odečíst výraznou interakci odpovídající vzniku komplexu se stechiometrií L2 – Cu(II) – octan = 1 : 2 : 2.

Titrace v systému L2 – Cu(II) – benzoan jsou znázorněny na obr. 7.22 a 7.23 v Dodatcích. Titrace poměru 1 : 1 není opět příliš přehledná a odpovídá patrně úplné přestavbě částic. Také zde je titrace poměru 1 : 2 přehlednější a odpovídá vzniku komplexu se stechiometrií L2 – Cu(II) – benzoan = 1 : 2 : 2. Výrazné změny limitních spekter pozorovány nebyly. Pouze hlavní pás v limitním spektru komplexu (?) L2 – Cu(II) – benzoan = 1 : 2 : 2 vykazuje složitější strukturu s lokálními maximy u 282 a 289 nm.



Obr. 26: Absorpční spektra ligandu L1 s $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ v poměru 1:1 s přidavky octanu tetramethylamonného. Maximum sledovaného pásu se posunuje vlevo od 294 nm s raménkem u 311 nm ke 288 nm.



Obr. 27: Absorpční spektra ligandu L2 s $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ v poměru 1:2 s přidavky octanu tetramethylamonného. Sledovaný pás se posouvá od 288 k 280 nm.

Celkově lze konstatovat, že získané výsledky studia rovnováh v trojných systémech L – Cu(II) – anion mají charakter značně předběžný. Podrobný popis bude vyžadovat ještě další experimentální data. Navíc je zřejmé, že i přítomnost „nekoordinujících“ aniontů (přesněji málo koordinujících aniontů) může ovlivnit vznik komplexních částic v roztoku.

4. Experimentální část

4.1 Obecná část

Seznam použitých chemikálií

Rozpouštědla:

aceton	VWR
acetonitril	Lachner
amoniak	VWR
diethylether	Lachner
dimethylformamid	Lachner
ethanol	denaturovaný hexanem
chloroform	Lachner
methanol	VWR
toluen	Lachner
tetrahydrofuran	Lachner
voda destilovaná	získána deionizací pitné vody

deuterovaná voda	Armar
deuterovaný acetonitril	Armar
deuterovaný chloroform	VWR
deuterovaný methanol	Armar

Sušidla:

hydroxid draselný	Lachner
síran sodný, bezvodý	Lachner

Ostatní chemikálie:

diizopropylethylamin	Lachner
dichlorido-cyklooktadienyl palladnatý komplex	připraven dříve v laboratoři
dusičnan měďnatý, 3,5 hydrát	původ neznámý
dusičnan sodný	Lachner
hydroxid sodný	Lachner
hydroxid tetramethylamonný	roztok připraven dříve v
laboratoři	
chloristan měďnatý, hexahydrát	Sigma-Aldrich
chloristan sodný, monohydrát	VWR
kyselina chlorovodíková	VWR
kyselina chloristá	VWR
kyselina octová	Lachner
kyselina trifluoroctová	Lachner
kyselina sírová	VWR
kyselina dusičná	Lachner
n-ethylpiperazin	Sigma-Aldrich
n-fenylpiperazin	Sigma-Aldrich
n-methylpiperazin	Sigma-Aldrich
n-methylhomopiperazin	Sigma-Aldrich
octan měďnatý	Lachema
octan palladnatý	připraven dříve v laboratoři
p-formaldehyd	Riedel-de Häen
p-hydroxybenzaldehyd	Sigma-Aldrich
p-nitrofenol	Lachema
uhličitan sodný, bezvodý	Lachema

Popis analytických metod

NMR

NMR spektra jader ^1H a ^{13}C byla měřena na přístroji VNMR300 při teplotě 25 °C. Vodíková spektra byla měřena při rezonanční frekvenci 299,94 MHz. Hodnoty posunů jsou v ppm, s přesností na dvě desetinná místa.

Pro zpracování spekter byl použit program MestReNova.

MS

Hmotnostní spektra byla měřena na přístroji Bruker ESQUIRE 3000 s iontovou pastí s a ionizací elektrosprejem. Spektra byla měřena v pozitivním i negativním módu. Uváděny jsou jen intenzivní signály, které se podařilo interpretovat.

UV-VIS

UV-VIS spektra byla měřena na přístrojích Specord50 a Specord200 pomocí softwaru WinASPECT PLUS. Šířka štěrbin je 1,4 nm. Měření probíhala za laboratorní teploty, v kyvetách o tloušťce 1,0 cm. Největší rozsah měření byl 200 – 600 nm, s krokem měření 1 nm. Hodnoty vlnových délek odpovídajících maximům absorpčních pásů jsou uváděny v jednotkách nm.

RTG

Měření krystalových struktur bylo provedla Dr. Císařová na přístrojích Nonius KappaCCD s plošným detektorem ApexII a Bruker D8 Venture Kappa Duo. Měření byla prováděna při teplotě 150 K nebo 120 K za použití záření $\text{MoK}\alpha$ (0,71073 Å) a $\text{CuK}\alpha$ (1,54178 Å).

Obrázky struktur byly vytvořeny programem Platon.

IR

Infračervená spektra látek byla měřena metodou DRIFTS na přístroji FTIR Magna 760. Rozsah měřených spekter je 400 až 4000 cm^{-1} se spektrálním rozlišením 4 cm^{-1} . Hodnoty jsou uváděny v jednotkách cm^{-1} .

Elementární analýza

Elementární analýza látky L2 byla provedena v Analytické laboratoři Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR, stanoven byl obsah C, H, N. Ostatní vzorky byly měřeny na Vario MAX CNS elementárním analyzátoru. Výsledky jsou uvedeny v procentech s přesností na dvě desetinná místa.

HPLC

Vysokoúčinná kapalinová chromatografie byla provedena na analytické koloně C8 ReproSil Gold (5 μ m, 120 Å, 150 \times 4,60 mm). Pro analýzu byla použita metoda M1 (složení mobilních fází: A: 950 ml H₂O, 50 ml MeCN, 100 μ TFA; B: 50 ml H₂O, 950 ml MeCN, 100 μ TFA).

QCC

Spektra látky L1 v různých rozpouštědlech byla vypočítána v programu Gaussian 09.D01 revision^[24]. Efekty rozpouštědel byly popsány modelem polarizovatelného kontinua (PCM). Elektronové přechody byly počítány metodou časově závislé diskrétní Fourierovy transformace (TD-DFT).

4.2. Syntéza a charakterizace

Příprava 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu (L1)

Látka L1 byla připravena podle postupu dříve popsaneho Marečkovou^[14]. Do 250ml baňky bylo naváženo 1,76 g (14,4 mmol) p-hydroxybenzaldehydu a 0,86 g (21,5 mol) p-formaldehydu a přilito 25 ml ethanolu. Ke směsi bylo přidáno 3,2 ml (28,9 mmol) N-methylpiperazinu v 50 ml vody. Směs byla refluxována tři dny, poté bylo k reakční směsi přidáno 50 ml vody a směs byla na vakuové odparce odpařena na polovinu. Směs byla protřepána třikrát 80 ml chloroformu. Spojená organická fáze byla hodinu sušena přibližně 15 g bezvodého síranu sodného. Síran sodný byl odsát na fritě a organická fáze byla na odparce odpařena do oleje. K oleji bylo přidáno 60 ml diethyletheru a směs byla umístěna do mrazicího boxu. Vzniklá sraženina byla odsáta na fritě a rekrystalována v diethyletheru.

Výtěžek: 1,88 g (37 %)

Charakterizace: odpovídá citaci [5] a [14] +

¹H NMR (D₂O): 2,21 (s, 6 H, N-CH₃); 2,54 a 2,72 (široký nerozlišený, 16 H, N-(CH₂)₂-N); 3,68 (s, 4 H, benzylové H); 7,55 (s, 2 H, aromatické H); 9,29 (s, 1 H, -CH=O)

(CD₃OD): 2,11 (s, 6 H, N-CH₃); 2,35 a 2,44 (široký nerozlišený, 16 H, N-(CH₂)₂-N); 3,56 (s, 4 H, benzylové H); 7,50 (s, 2 H, aromatické H); 9,57 (s, 1 H, -CH=O)

(CD₃CN): 2,24 (s, 6 H, N-CH₃); 2,42 a 2,54 (široký nerozlišený, 16 H, N-(CH₂)₂-N); 3,69 (s, 4 H, benzylové H); 7,64 (s, 2 H, aromatické H); 9,81 (s, 1 H, -CH=O)

Příprava ligandu 2,6-bis[(N-fenylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu (L2)

Do 250ml baňky bylo naváženo 1,29 g (10,5 mmol) p-hydroxybenzaldehydu, 0,64 g (16 mmol) p-formaldehydu a přidáno 25 ml ethanolu. K suspenzi bylo přidáno 3,3 ml (20,9 mmol) fenylpiperazinu v 50 ml vody a směs byla refluxována 3 dny. Po vychladnutí byla reakční směs dekantována do děličky. Světlá sraženina byla rozpuštěna v 80 ml chloroformu, kterým byla následně reakční směs vytřepána. Vodná fáze byla ještě dvakrát vytřepána 50 ml chloroformu. Spojená organická fáze byla hodinu sušena 20 g bezvodého síranu sodného. Síran byl odstraněn na fritě a roztok byl na vakuové odparce odpařen do oleje. Olej byl rozpuštěn v 15 ml chloroformu a po přidavku 25 ml diethyletheru byl v uzavřené baňce umístěn do lednice.

Následující den byly krystaly odsáty na fritě, promyty etherem a sušeny prosátím vzduchu. Produkt byl rekrystalován z acetonitrilu.

Výtěžek: 2,55 g (51 %)

Charakterizace:

IR: 3345 (vw), 3097 (w), 3058 (w), 3034 (vw), 3027 (w), 3008 (vw), 2962 (m b), 2912 (w), 2883 (m), 2813 (s, b), 2767 (w), 2728 (w), 2707 (vw), 1947 (vw), 1919 (vw), 1797 (vw), 1682 (vs), 1647 (vw), 1596 (vs), 1576 (s), 1504 (s), 1482 (vw), 1454 (vs), 1418 (m), 1386 (s), 1379 (m), 1354 (s), 1345 (s), 1335 (m), 1312 (s), 1294 (vs), 1273 (m), 1253 (m), 1240 (vs), 1229 (s), 1211 (w), 1186 (w), 1149 (s), 1126 (vs), 1087 (vw), 1064 (w), 1039 (vw), 1020 (m), 1004 (m), 992 (m), 972 (w), 942 (m), 920 (s), 893 (m), 883 (vw), 823 (m), 795 (w), 764 (vs), 756 (vs), 739 (m), 694 (s), 690 (s), 645 (vw), 624 (m), 582 (m), 566 (vw), 544 (vw), 520 (m), 499 (vw), 480 (vw), 445 (w)

¹H NMR (CDCl₃): 2,78 (s, 4 H, N-(CH₂)₂-N), 3,27 (t, 4 H, N-(CH₂)₂-N); 3,81 (s, 2 H, benzylové H); 6,91 (m, 4 H, aromatické H); 7,26 (m, 4 H, aromatické H); 7,71 (s, 2 H, aromatické H); 9,85 (s, 1 H, -CH=O)

¹³C NMR (CDCl₃): 49,03, 52,72 (CH₂ skupiny piperazinu), 58,40 (můstkový CH₂), 116,37, 120,21, 129,19, 153,19 (aromatické H), 190,93 (CH=O)

UV-VIS (MeOH): 208, 235, 247, 287; (MeCN): 211, 231, 253, 256, (voda:MeCN 7:3): 209, 240, 327

elementární analýza: nalezeno: C 73,38; H: 6,85; N: 11,35; vypočteno pro $C_{29}H_{34}O_2N_4$: C: 74,01; H: 7,28; N 11,91; O: 6,80.

Krystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu byly získány rozpuštěním přibližně 50 mg látky v 10 ml acetonitrilu zahřátého horkovzdušnou pistolí na asi 60 °C a pomalým chlazením roztoku.

Příprava ligandu 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-nitro fenolu (L3)

Postup 1

Do 100ml baňky bylo naváženo 1,00 g nitrofenolu (7,19 mmol), 0,45 g p-formaldehydu (15 mmol) a přidáno 25 ml dimethylformamidu. Ke směsi bylo přidáno 2,5 ml methylpiperazinu (14,4 mmol) v 25 ml dimethylformamidu a směs byla refluxována 24 hodin. Po vychladnutí byla směs vlita do cca 50 ml vody a vytřepána třikrát 50 ml chloroformu. Spojená organická fáze byla hodinu sušena cca 20 g bezv. síranu sodného, odsáta na fritě a odpařena na vakuové odparce. Látka byla přečištěna chromatografií na 170 g silikagelu, eluována byla směsí chloroform – ethanol v poměru 9:1 a odpařena na vakuové odparce do sucha.

Výtěžek 188 mg (7 %)

Postup 2

Do 100ml baňky bylo naváženo 1,00 g nitrofenolu (7,19 mmol), 0,50 g p-formaldehydu (16 mmol) a přidáno 25 ml ethanolu. Ke směsi bylo přidáno 2,5 ml methylpiperazinu v 35 ml ethanolu a směs byla refluxována 24 hodin. Po vychladnutí byla směs odpařena do sucha, rozpuštěna v 30 ml 10% vodného roztoku uhličitanu sodného a vytřepána třikrát 30 ml chloroformu. Spojená organická fáze byla hodinu sušena bezv. síranem sodným, odsáta na fritě a odpařena do světle žlutého oleje. Ten byl rozdělen do vialek a rozpuštěn v diethyletheru, ethanolu, acetonitrilu a vody. Vialky byly umístěny do lednice. Ani po měsíci se krystaly neobjevily, vialky byly proto ponechány otevřené na stole a odpařeny přibližně na třetinu objemu. Pomalým odpařováním diethyletheru se podařilo získat několik monokrystalů vhodných pro určení struktury. Kromě nich byla látka získána jen ve formě oleje.

Charakterizace: (připraveno postupem 1)

IR: 3410 (m, b), 3096 (w), 2968 (m), 2952 (m), 2942 (s), 2931 (s), 2879 (w, b), 2826 (s), 2801 (s), 2790 (s), 2772 (m), 2758 (w), 2747 (m), 2694 (m), 1666 (m), 1657 (m), 1650 (w), 1621 (s), 1593 (s), 1520 (s), 1513 (w), 1480 (vs), 1453 (vs), 1446 (vs), 1418 (s), 1368 (s), 1334 (vs), 1321 (m), 1297 (vs), 1279 (vs), 1228 (s), 1201 (m), 1161 (s), 1138 (s), 1102 (s), 1086 (s), 1054 (s), 1028 (s), 1010 (vs), 990 (s), 948 (m), 921 (s), 907 (s), 891 (m), 856 (w), 819 (s), 809 (s), 785 (s), 761 (s), 753 (s), 746 (m), 675 (m), 643 (w), 631 (w), 589 (vw), 565 (m), 514 (vw), 57 (vw), 488 (vw), 461 (w), 442 (vw), 424 (w), 407 (vw)

^1H NMR (CDCl_3): 2,27 (s, 6 H, N- CH_3); 2,48 – 2,56 (široký nerozlišený, 16 H, N- $(\text{CH}_2)_2\text{-N}$); 3,65 (s, 4 H, benzylové H); 7,97 (s, 2 H, aromatické H)

^{13}C NMR (CDCl_3): 45,90 (CH_3), 52,69, 54,83 (CH_2 skupiny piperazinu), 58,15 (můstkový CH_2), 123,27, 124,56, 139,77, 162,83 (aromatické C)

UV-VIS (H_2O): 403; (MeOH): 235, 320; (MeCN): 211, 235, 330

elementární analýza: nalezeno: C: 58,49; N: 17,68 vypočteno pro $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_3$: C: 59,48; H: 8,04; N: 19,27; O: 13,21

Příprava ligandu 2,6-bis[(N-fenylpiperazin-1-yl)methyl]-4-nitro fenolu (L4)

Do 250ml baňky bylo naváženo 1,00 g (7,19 mmol) p-nitrofenolu, 0,50 g (12,5 mmol) p-formaldehydu a přidáno 25 ml ethanolu. K suspenzi bylo přidáno 2,4 ml (16,2 mmol) fenylpiperazinu v 50 ml ethanolu a směs byla refluxována 24 hodin. Poté byla reakční směs odpařena do sucha na vakuové odparce, rozpuštěna v 30 ml chloroformu a vytřepána 30 ml vody. K husté emulzi v děliče bylo přidáno přibližně 10 ml 10% vodného roztoku uhličitanu sodného, což vedlo k okamžitému rozdělení fází. Vodná fáze byla ještě dvakrát vytřepána 30 ml chloroformu. Spojená organická fáze byla hodinu sušena 15 g bezvodého síranu sodného. Poté byl síran odstraněn na fritě a roztok byl na vakuové odparce odpařen do oleje, ze kterého krystalovala pevná látka. Olej byl rozpuštěn v přibližně 70 ml acetonitrilu a umístěn do mrazicího boxu.

Následující den byla pevná látka odsáta na fritě, promyta etherem a sušena prosáváním vzduchu. Produkt byl rekrystalován v acetonitrilu.

Výtěžek: 1,24 g (31 %)

Charakterizace:

IR: 3066 (w), 3039 (vw), 3032 (vw), 3009 (vw), 2979 (w), 2957 (w), 2938 (w), 2910 (w), 2882 (w), 2843 (m), 2819 (m), 2776 (w), 2707 (vw), 2642 (vw), 2589 (vw), 2563 (vw), 2251 (vw), 1967 (vw), 1932 (vw), 1623 (m), 1600 (m), 1591 (s), 1578 (m), 1544 (vw), 1520 (m), 1496 (s), 1482 (s), 1453(s), 1414 (w), 1382 (m), 1378 (m), 1341 (vs), 1313 (m), 1303 (m), 1285 (vs), 1255 (m), 1242 (m), 1224 (m), 1210 (w), 1185 (w) 1140 (m), 1123 (m), 1110 (m), 1087 (m), 1057 (vw), 1034 (vw), 1006 (m), 1003 (m), 942 (m), 922 (s), 842 (w), 836 (vw), 805 (w), 765 (s), 748 (m), 737 (vw), 721 (vw), 662 (w), 634 (w), 551 (vw), 523 (w), 494 (vw), 445 (vw), 425 (vw)

^1H NMR (CDCl_3): 2,80 (široký, 8 H, $\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-N}$), 3,28 (široký, 8 H, $\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-N}$); 3,88 (s, 4 H, benzylové H); 6,93 (m, 4 H, aromatické H); 7,31 (m, 4 H, aromatické H); 8,01 (d, 2 H, aromatické H), 8,13 (m, 2 H, aromatické H)

^{13}C NMR (CDCl_3): 49,16, 52,52 (CH_2 skupiny piperazinu), 60,80 (můstkový CH_2), 116,51, 120,64, 124,96, 125,49, 129,26, 140,25, 150,65, 164,23 (aromatické C)

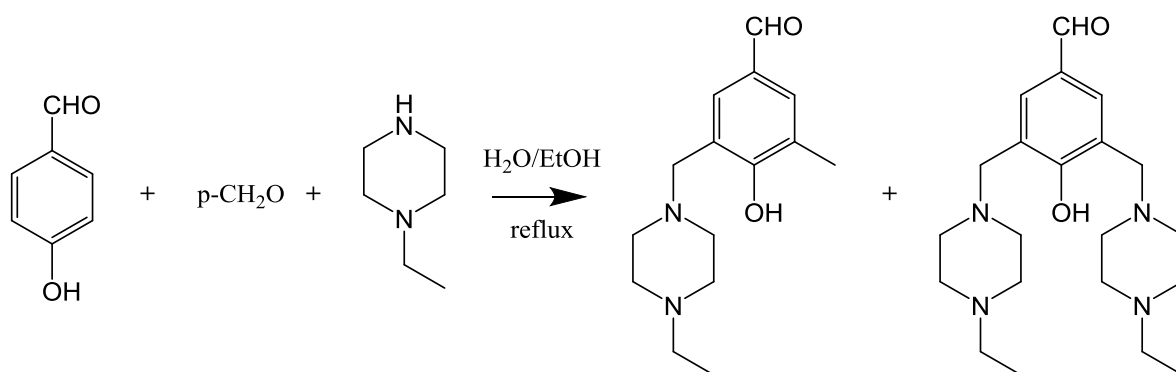
UV-VIS (MeCN): 206, 248, 319; (MeOH) 208, 244, 314; ($\text{H}_2\text{O}:\text{MeCN}$ 10:1): 201, 238, 396

elementární analýza: nalezeno: C: 69,04; N: 14,10; vypočteno pro $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_3$: C: 68,97; H:6,82; N: 14,36; O:9,84

Poznámka: Matečný louh byl zahuštěn na třetinu a ponechán v otevřené baňce na stole. Po týdnu se z něj vyloučila krystalická látka, která však byla identifikována rentgenostrukturní analýzou jako již známý bis(4-fenylpiperazin-1-yl)methan.

Pokus o přípravu 2,6-bis[(N-ethylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu

Do 250ml baňky bylo naváženo 1,62 g (13,3 mmol) p-hydroxybenzaldehydu, 0,81 g (20,2 mmol) p-formaldehydu a přidáno 25 ml ethanolu. K suspenzi bylo přidáno 3,4 ml (25,4 mmol) ethylpiperazinu v 50 ml vody a směs byla refluxována tři dny. Poté bylo k reakční směsi přidáno 50 ml vody a směs byla na vakuové odparce odpařena na polovinu. Směs byla protřepána třikrát 80 ml chloroformu. Spojená organická fáze byla hodinu sušena přibližně 15 g bezvodého síranu sodného. Síran sodný byl odsát na fritě a organická fáze byla na odparce odpařena do oleje.



Obr. 28: Schéma reakce s předpokládanými produkty

Pomocí HPLC a MS bylo zjištěno, že směs obsahuje dva produkty (pravděpodobně: 2,6-bis[(N-ethylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenol a 2-methyl-6- (N-ethylpiperazin-1-yl)methyl-4-formyl fenol)), které se však nepodařilo chromatografií na silikagelu separovat.

Příprava komplexu [Cu₂LI(NO₃)₄]·2H₂O (K1)

Do 250ml baňky bylo naváženo 1,28 g (5,2 mmol) dusičnanu měďnatého (3,5 hydrát) a rozpuštěno v 100 ml methanolu. Po přidavku 0,866 g (2,5 mmol) L1 rozpuštěného v 40 ml methanolu roztok změnil barvu z namodralé na sytě zelenou. Roztok byl ponechán v uzavřené baňce. Následující den bylo přidáno 0,21 g (2,5 mmol) dusičnanu sodného rozpuštěného v 20 ml methanolu. Směs byla zahřáta horkovzdušnou pistolí a ponechána v otevřené baňce na stole. Po třech dnech byla baňka uzavřena a umístěna do lednice. Následující den byla vykrystalovaná pevná látka odsáta na fritě a umístěna do exsikátoru nad pevný hydroxid draselný.

Výtěžek: 1,7 g (79 %)

Charakterizace: odpovídá citaci [5]

IR: 3489 (vw, b), 3037 (w, b), 2755 (vw, b), 1676 (w), 1601 (m), 1483 (s), 1447 (s), 1383 (vs), 1364 (vs), 1321 (s, b), 1192 (vw), 1182 (vw), 1152 (m), 1103 (vw), 1060 (vw), 1039 (w), 1013 (w), 980 (w), 946 (vw), 901 (w), 826 (w), 810 (w), 784 (vw), 759 (vw), 733 (w), 681 (w), 660 (w), 632 (w), 594 (w), 572 (w), 471 (m, b)

UV-VIS (H₂O): 312; (aq-MeCN): 277

Příprava komplexu [Cu₂L1(CH₃COO)₂]ClO₄ (K2)

Do 100ml baňky bylo naváženo 200 mg (1,1 mmol) octanu měďnatého, který byl za tepla rozpuštěn v 30 ml tetrahydrofuranu. Po přidání 170 mg (0,5 mmol) L1 v 5 ml tetrahydrofuranu roztok změnil barvu na sytě zelenou. K roztoku bylo přidáno 60 mg (0,5 mmol) chloristanu sodného v 2 ml tetrahydrofuranu a roztok byl do druhého dne ponechán v otevřené baňce na stole. Krystaly byly odsáty na fritě a i s ní umístěny do exsikátoru nad KOH.

Výtěžek: 0,21 g (62 %)

Charakterizace:

IR: 3464 (vw, b), 3007 (vw), 2978 (vw), 2904 (vw), 2868 (w), 2823 (vw), 2813 (vw), 2747 (vw), 1676 (s), 1603 (vs), 1577 (w), 1563 (vw), 1483 (vw), 1469 (m), 1453 (vw), 1442 (m), 1412 (s), 1366 (vw), 1363 (vw), 1341 (w), 1305 (s), 1291 (vw), 1279 (vw), 1257 (vw), 1223 (vw), 1180 (w), 1143 (s), 1093 (vs), 1053 (w), 1020 (vw), 1011 (w), 966 (vw), 951 (vw), 940 (vw), 899 (w), 811 (m), 780 (m), 725 (w), 688 (vw), 661 (m), 643 (vw), 622 (s), 585 (w), 574 (vw), 520 (vw), 463 (w), 455 (w), 434 (vw)

UV-VIS (H₂O): 206, 235, 311 (aq-MeCN): 204, 230, 284

Příprava komplexu [PdL2Cl₂]·1.5MeCN (K3)

Do 5ml vialky bylo naváženo 40,7 mg (0,14 mmol) dichlorido(cyklooktadien)palladnatého komplexu, který byl za tepla rozpuštěn ve 3 ml MeCN. K roztoku bylo přidáno 32,9 mg ligandu L2 (0,07mmol) rozpuštěného v přibližně 1 ml MeCN. Na dně oranžového roztoku se vyloučilo malé množství palladia. Roztok byl zfiltrován do dvou 1ml vialek.

Ani po odpaření na polovinu objemu a čtyřech týdnech v mrazicím boxu se krystaly neobjevily. Do vialek bylo přidáno přibližně 0,3 ml 0,02 M roztoku dipea a uzavřené vialky byly ponechány na stole. Přibližně po týdnu v jedné z nich vznikly červené krystalky, které byly použity pro rentgenostrukturní analýzu.

Výtěžek: 7 mg (19 %)

Charakterizace:

IR: 3604 (vw, b), 3515 (vw, b), 3025 (m, b), 2982 (w), 2948 (w), 2853 (w, b), 2827 (m, b), 2745 (w, b), 1682 (vs), 1601 (vs), 1574 (m), 1497 (s), 1478 (s), 1454 (s), 1440 (s), 1387 (m), 1379 (m), 1356 (w), 1327 (s), 1297 (vs), 1277 (w), 1252 (s), 1230 (s), 1212 (m), 1147 (vs), 1124 (m), 1087 (w), 1044 (m), 1034 (w), 1021 (m), 1004 (m), 994 (m), 974 (w), 958 (m), 929 (m), 917 (m), 899 (m), 837 (vw), 816 (m), 767 (vs), 739 (m), 726 (m), 698 (s), 681 (vw), 666 (w), 638 (m), 626 (m), 560 (w), 583 (w), 565 (vw), 556 (w), 529 (s), 498 (m), 484 (vw), 475 (m), 463 (m), 433 (m), 418 (w), 406 (w)

UV-VIS (MeCN): 201, 249, 298

Pokus o přípravu komplexu palladnatého komplexu s L2

Do vialky bylo naváženo 11,2 mg octanu palladnatého a přidáno 1 ml THF. Ve větší vialce byl připraven roztok z 33,3 mg dipea, 5,2 ml THF a 123 mg L2. Z tohoto roztoku bylo 0,5 ml za míchání přikapáno k roztoku octanu palladnatého (bez pozorovatelné změny). Roztok byl zfiltrován a ponechán v uzavřené vialce. Vialka byla po zhruba týdnu umístěna do lednice a po dalších dvou týdnech do mrazicího boxu, krystaly se však neobjevily. Obsah vialky byl odpařen zhruba na polovinu. Vyloučilo se malé množství kovového palladia, krystaly se ani poté neobjevily.

Pokus o přípravu měďnatého komplexu L2 s octanem

Do 10 ml baňky bylo naváženo 20 mg (0,1 mmol) monohydrátu octanu měďnatého, který byl částečně rozpuštěn v 4 ml THF (za varu se octan rozpustil zcela a vznikl čirý roztok, který se pomalým chlazením kalil). Do baňky byl přilít roztok 23 mg (0,05 mmol) ligandu L2 v 1 ml THF, což vedlo ke vzniku tmavě zeleného roztoku. K tomuto roztoku byl přidán roztok 6 mg (0,05 mmol) chloristanu sodného v 1 ml THF a směs byla umístěna do lednice. Následující den byla baňka přesunuta do mrazicího boxu, ale ani po dvou týdnech se krystaly neobjevily. Roztok byl zahuštěn přibližně na třetinu a vrácen do mrazicího boxu, ale ani po měsíci nevznikl pevný produkt.

Pokus o přípravu měďnatého komplexu L2 s benzoanem

25 ml L2 bylo ve vialce rozpuštěno ve 2 ml THF. Po přidání 19,7 mg chloristanu měďnatého (hexahydrát) za tepla rozpuštěného v 1 ml THF se roztok zbarvil do tmavě zelena. K roztoku bylo přidáno 7 mg kyseliny benzoové v 1 ml THF a roztok byl ponechán v otevřené vialce na stole. Roztok nedopařením vyschl do sucha. Ve sraženině vzniklo

několik modrozelených krystalků, které byly použity pro rentgenostrukturní analýzu. Vzniklá látka neobsahovala L2.

4.3 UV-VIS spektra

Při přípravě roztoků pro UV-VIS měření bylo na analytických vahách odváženo potřebné množství látky, kvantitativně převedeno do odměrné baňky a doplněno rozpouštědlem po rysku. Pro naměření základních spekter byl přibližně 1 mg ligandu rozpuštěn v 25,0 ml příslušného rozpouštědla, koncentrace byly asi $6 \cdot 10^{-5}$ M, pro L3 byly asi $1,2 \cdot 10^{-4}$ M. Byla změřena spektra L1 a L3 ve vodě, MeOH a MeCN.

V MeCN bylo změřeno také spektrum L2. V MeOH je L2 špatně rozpustný, bylo proto naváženo přibližně pětinasobné množství a částečně rozpuštěno. Ve vodě není L2 rozpustný (takřka) vůbec, proto bylo při přípravách roztoků ve směsích MeCN vodou potřebné množství ligandu rozpuštěno v malém množství MeCN, bylo přidáno vypočtené množství vody a roztok byl doplněn MeCN po rysku. Podařilo se připravit roztoky L2 s až 70 objemových % vody v MeCN, při vyšším poměru vzniká sraženina. Roztoky L4, rovněž špatně rozpustného ve vodě, byly připraveny obdobným způsobem.

Aby bylo možno vyloučit „self-asociaci molekul ligandů“ byla spektra ligandů proměřena v MeCN v rozsahu koncentrací asi $1,2 \cdot 10^{-5}$ – $1,2 \cdot 10^{-4}$ M. Lineární závislost absorbance na koncentraci odpovídající Lambertovu-Beerovu zákonu.

Aby bylo možné porovnat chování všech připravených ligandů, byl za rozpouštědlo zvolen MeCN, ve kterém jsou všechny ligandy rozpustné.

Při studiu interakcí v systémech ligand – kov a ligand – kov – anion jsou používány často hydratované soli kovů. Do MeCN byla proto přidána tři objemová procenta vody. Molární poměr L : H₂O v tomto roztoku byl L : H₂O = 1 : 27500. Přidaná voda z hydratované soli pak představovala jen zlomek množství vody již v systému přítomné (molární poměr voda v hexahydrátu : voda již v roztoku = 1 : 4500 zhruba pro používané koncentrace) a nebude mít vliv na získaná spektra. Toto rozpouštědlo je v textu značeno aq-MeCN.

Směsné rozpouštědlo pro následující měření bylo připravováno odměřením 15 ml vody do 500 ml odměrné baňky a doplněním MeCN po rysku.

Byly připraveny zásobní roztoky kyselin, bází a solí o koncentraci (přibližně) $2 \cdot 10^{-2}$ M přesným navážením pevné látky, jejím kvantitativním převedením do 25ml odměrné

baňky, rozpuštěním v aq-MeCN a doplněním po rysku. Roztoky octanu a benzoanu tetramethylamonného byly připraveny ztitrováním roztoků kyseliny octové a benzoové hydroxidem tetramethylamonným a následně zředěny na $3 \cdot 10^{-3}$ M. Roztoky ligandů byly připravovány v 250ml baňce v koncentraci (přibližně) $6 \cdot 10^{-5}$ M.

Pro předběžná měření byly roztoky ligandu s přidavky činidla připravovány v 25 ml odměrných baňkách.

Při podrobnějších titracích bylo do vymyté a vysušené kyvety s magnetickým míchadlem pipetováno 2,00 ml roztoku ligandu. K roztoku bylo pipetováno většinou po 0,2 molárního ekvivalentu činidla o koncentraci $3 \cdot 10^{-3}$ M (přibližně 0,8 μ l). Po každém přidavku byl obsah kyvety zamíchán a bylo změřeno spektrum.

Titrace byly prováděny automatickými pipetami o maximálním objemu 10, 200 a 1000 μ l. Měření byla prováděna v křemenných kyvetách o tloušťce 1,0 cm na přístrojích Specord50 a Specord200 (viz Popis analytických metod).

5. Závěr

V úvodu práce byl podán přehled dvou základních způsobů přípravy 4-substituovaných fenolů s pendantními rameny v 2,6-polohách. Jedním z nich je reakce Mannichova typu, druhá využívá jako meziprodukt bis(halomethyl) 4-substituovaný fenol.

Reakcí Mannichova typu byly připraveny ligandy 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenol (L1), 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-nitro fenol (L3) a 2,6-bis[(N-fenylpiperazin-1-yl)methyl]-4-nitro fenol (L4), známé z literatury.

Byl připraven ligand 2,6-bis[(N-fenylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenol (L2).

Metodou RTG-difrakce na monokrystalu byly určeny struktury ligandů L2 a L3. V případě sloučeniny L3 s jedná o opakované určení struktury při 150 K, protože struktura této látky byla stanovena při laboratorní teplotě již dříve, ale s horším R-faktorem a bez některých H-atomů.

Byl připraven jednojaderný komplex $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ a metodou RTG-difrakce na monokrystalu určena struktura jeho solvátu s 1.5 MeCN.

Byla proměřena UV-VIS spektra látek L1 a L3 ve vodě, MeOH a MeCN. Spektra látek L2 a L4, nerozpustných ve vodě, byla změřena v MeOH, MeCN a směsi MeCN s vodou. Spektra látek ve vodě, resp. ve směsi MeCN s vodou, se značně liší od spekter

měřených v MeOH a MeCN. Pro všechna další měření byl z důvodů rozpustnosti jako rozpouštědlo zvolen MeCN s 5 obj. % vody.

Roztoky ligandů L1 až L4 byly titrovány roztokem kyseliny chloristé a hydroxidu tetramethylamonného a získána spektra protonizovaných částic i fenolátových aniontů.

Byla studována interakce ligandů s roztoky měďnatých solí. Jako anionty byly použity minimálně koordinující chloristan a dusičnan; jako koordinující anionty pak octan a benzoan. Ukázalo se, že vliv aniontu je významný a složitý, a to nejen v případě aniontů koordinujících. Při titraci všech ligandů chloristanem měďnatým vzniká nejprve částice L – Cu(II) 1:1, která přechází na částici s vyšším poměrem Cu(II) s odlišným spektrem. Titrace dusičnanem měďnatým je odlišná.

Spektra komplexů $[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K1) a $[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$ (K2) byla porovnána s titracemi L1 příslušnou solí. Zatímco spektrum K1 je odlišné od limitní křivky titrace L1 s $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, v systému $\text{Cu}(\text{ac})_2$ - L1 již přídavek dvou e odpovídá spektru komplexu K2.

Interakce octanu a benzoanu se systémem Cu(II) – L1 jsou prakticky totožná. Interakce se systémem Cu(II) – L2 je podobná, ne však totožná.

Celkově lze konstatovat, že získané výsledky studia rovnováh v trojných systémech L – Cu(II) – anion mají charakter značně předběžný. Podrobný popis bude vyžadovat ještě další experimentální data. Navíc je zřejmé, že i přítomnost „nekoordinujících“ aniontů (přesněji málo koordinujících aniontů) může ovlivnit vznik komplexních částic v roztoku.

6. Seznam použité literatury

- [1] Beer P. D., Gale P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 486.
- [2] O’Neil E. J., Smith B. D., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 3068.
- [3] Suzuki M., Kanatomi H., Murase I.; *Chemistry Letters*, **1981**, 12, 1745–1748
- [4] CSD Version 5.38 (update February 2017), Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)
- [5] V. Marečková; *Diplomová práce – Komplexy 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu*, PŘF UK, **2012**, Praha
- [6] Rajendiran T. M., Kannappan R., Venkatesan R., Sambasiva Rao P., Kandaswamy M.; *Polyhedron*, **1999**, 18, 3085

- [7] Sun L., Diaz-Fernandez Y. A., Gschneidtnr T. A., Westerlund, F., Lara-Avilab S., Moth-Poulsen K.; *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 7378
- [8] Ojida A., Mito-oka Y., Inoue M., Hamachi I.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6256–6258
- [9] Xiang Q.-X. et al.; *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2005**, 99, 1661–1669
- [10] Reim J., Krebs B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3793
- [11] Hodgkin J. H.; *Aust. J. Chem.*, **1984**, 37, 2371
- [12] Rajendiran T. M., Venkatesan R., Sambasiva Rao P., Kandaswamy M.; *Polyhedron*, **1998**, 17, 3427
- [13] K. S. Bharathi, A. K. Rahiman, K. Rajesh, S. Sreedaran, P. G. Aravindan, D. Velmurugan, V. Narayanan; *Polyhedron*, **2006**, 25, 2859
- [14] V. Marečková; *Bakalářská práce – Komplexy kovů s možností vázat další jednoduché anionty*, PřF UK, **2010**, Praha
- [15] Anekwe J., Hammerschmidt A., Rompel A., Krebs B.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 632, 1057
- [16] Karthikeyan S., Rajendiran T. M., Kannappan R., Mahalakshmy R., Venkatesan R., Sambasiva Rao P.; *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **2001**, 113, 245–256
- [17] Moffat C. D., Weiss D. J., Shivalingam A., White A. J. P., Salaün P., Vilar R.; *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 17168
- [18] Gultneh Y., Tesema Y. T., Ahvazi B., Yisgedu T. B., Butcher R. J., Tuchagues J.-P.; *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, 359, 4463
- [19] Sachs E.-F., Nadler A., Diederichsen U.; *Amino Acids*, **2011**, 41, 449
- [20] Xiang Q.-X. et al.; *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2005**, 99, 1661–1669
- [21] Mendoza J., Nieto P. M., Prados P., Sanchez C.; *Tetrahedron*, **1990**, 46, 671
- [22] Velmurugan D., Govindasamy L., Subramanian E., Rajendran T. M., Kandaswamy, M.; *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*; **1994**, 6, 931-3
- [23] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger; *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 1748
- [24] M. J. Frisch et al. in Gaussian 09, Revision D.01, Vol. Gaussian, Inc., Wallingford CT, USA, **2009**

7. Dodatky

Tab. 7.1: Krystalografická data pro strukturu látky L2.

Označení v textu	L2
Vzorec sumární	C ₂₉ H ₃₄ N ₄ O ₂
M	470.60
T/K	150(2)
Rozměry krystalu (mm)	0.262 x 0.229 x 0.052
Tvar a barva	destička, bezbarvá
Soustava	jednoklonná
Prostorová grupa	P2(1)/c (No. 14)
<i>a</i> (Å)	24.0570(15)
<i>b</i> (Å)	11.5079(7)
<i>c</i> (Å)	8.8912(5)
β (°)	96.321(4)
U (Å ³)	2446.5(3)
Z	4
D _c (gcm ⁻³)	1.278
F (000)	1008.0
Θ rozmezí pro sběr dat (°)	3.70 – 72.37
Rozmezí indexů h, k, l	-29,29; -14,14; -10,10
Počet měřených reflexí	27652
R(σ)	0.0621
λ (Å)	1.54178 (CuK α)
Počet pozorovaných reflexí [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3042
Počet nezávislých reflexí	4791
R(int)	0.0931
Koeficienty ve váhovém schématu ^a	0.0491; 0.8064
Goodness-of-fit on F ²	1.014
Konečné hodnoty R, R' [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^b	0.0526; 0.262
Maximální změna/e.s.d.	0.001
Zbytková maxima el. hustoty (eÅ ⁻³)	0.210; -0.204

^a $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (A * P)^2 + B * P]$ kde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ (SHELXL-2018/3)

^b $R = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$ $R' = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$ (SHELXL-2018/3)

$R_{int} = \Sigma |F_o^2 - F_o^2(\text{průměr})|/\Sigma F_o^2$; kde F_o^2 (průměr) je průměrná intenzita pro symetricky ekvivalentní difrakce.

Tab. 7.2: Krystalografická data pro strukturu látky L3.

Označení v textu	L3
Vzorec sumární	C18 H29 N5 O3
M	363.46
T/K	120(2)
Rozměry krystalu (mm)	0.337 x 0.339 x 0.420
Tvar a barva	hranol, bezbarvá
Soustava	trojklonná
Prostorová grupa	P-1 (No. 2)
<i>a</i> (Å)	9.2915(4)
<i>b</i> (Å)	10.6117(5)
<i>c</i> (Å)	11.3968(5)
α (°)	87.180(1)
β (°)	71.405(1)
γ (°)	64.533(1)
U (Å ³)	956.47(7)
Z	2
D _c (gcm ⁻³)	1.262
F (000)	392.0
Θ rozmezí pro sběr dat (°)	2.14 – 27.54
Rozmezí indexů h, k, l	-10,12; -13,13; -14,14
Počet měřených reflexí	17326
R(σ)	0.0196
λ (Å)	0.71073 (MoK α)
Počet pozorovaných reflexí [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3905
Počet nezávislých reflexí	4380
R(int)	0.0209
Koeficienty ve váhovém schématu ^a	0.0459; 0.3193
Goodness-of-fit on F ²	1.043
Konečné hodnoty R, R' [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^b	0.0347; 0.0931
Maximální změna/e.s.d.	0.000
Zbytková maxima el. hustoty (eÅ ⁻³)	0.370; -0.220

^a $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (A * P)^2 + B * P]$ kde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ (SHELXL-2018/3)

^b $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ $R' = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$ (SHELXL-2018/3)

$R_{int} = \Sigma |F_o^2 - F_o^2(\text{průměr})| / \Sigma F_o^2$; kde F_o^2 (průměr) je průměrná intenzita pro symetricky ekvivalentní difrakce.

Tab. 7.3: Krystalografická data pro strukturu látky K3.

Označení v textu	K3*1.5MeCN
Vzorec sumární	C64 H77 Cl4 N11 O4 Pd2
M	1418.97
T/K	120(2)
Rozměry krystalu (mm)	0.344 x 0.133 x 0.106
Tvar a barva	hranol, žlutohnědý
Soustava	jednoklonná
Prostorová grupa	C 2/c (No. 15)
<i>a</i> (Å)	29.672(2)
<i>b</i> (Å)	14.889(1)
<i>c</i> (Å)	19.989(2)
β (°)	130.817(1)
U (Å ³)	6682.9(9)
Z	4
Dc (gcm ⁻³)	1.410
F (000)	2920
Θ rozmezí pro sběr dat (°)	2.47 – 27.56
Rozmezí indexů h, k, l	-37,38; -19,19; -25,26
Počet měřených reflexí	74640
R(int)	0.0284
λ (Å)	0.71073 (MoK α)
Počet pozorovaných reflexí [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	6916
Počet nezávislých reflexí	7696
Koeficienty ve váhovém schématu ^a	0.0545; 17.9674
Goodness-of-fit on F ²	1.073
Konečné hodnoty R, R' [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^b	0.0320; 0.0946
Maximální změna/e.s.d.	0.001
Zbytková maxima el. hustoty (eÅ ⁻³)	1.898; -0.545

^a $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (A * P)^2 + B * P]$ kde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ (SHELXL-2018/3)

^b $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ $R' = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ (SHELXL-2018/3)

$R_{int} = \sum |F_o^2 - F_o^2(\text{průměr})| / \sum F_o^2$; kde F_o^2 (průměr) je průměrná intenzita pro symetricky ekvivalentní difrakce.

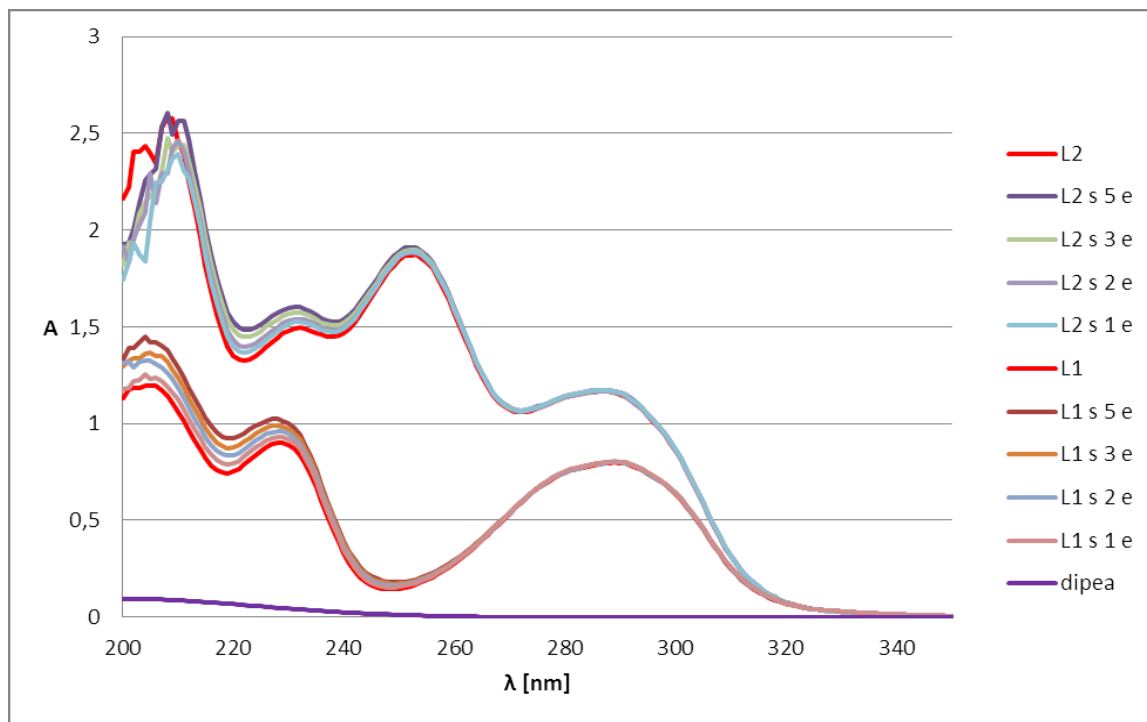
Soubory *.cif včetně kontrolních protokolů jsou k dispozici na požádání.

Tab. 7.4: Porovnání údajů o vodíkových vazbách ve strukturách látek L1^[5], L2 a L3 se strukturami analogických látek uvedenými v Cambridgeské databázi^[4] pod označením WERSAN (dříve změřená struktura L3), RESNIM a WIKKIK; Porovnání vodíkové vazby v komplexu [Pd₂L1(Cl)₄] \cdot 3MeCN^[5] s vazbou v komplexu [PdL2Cl₂] \cdot 1,5MeCN (K3).

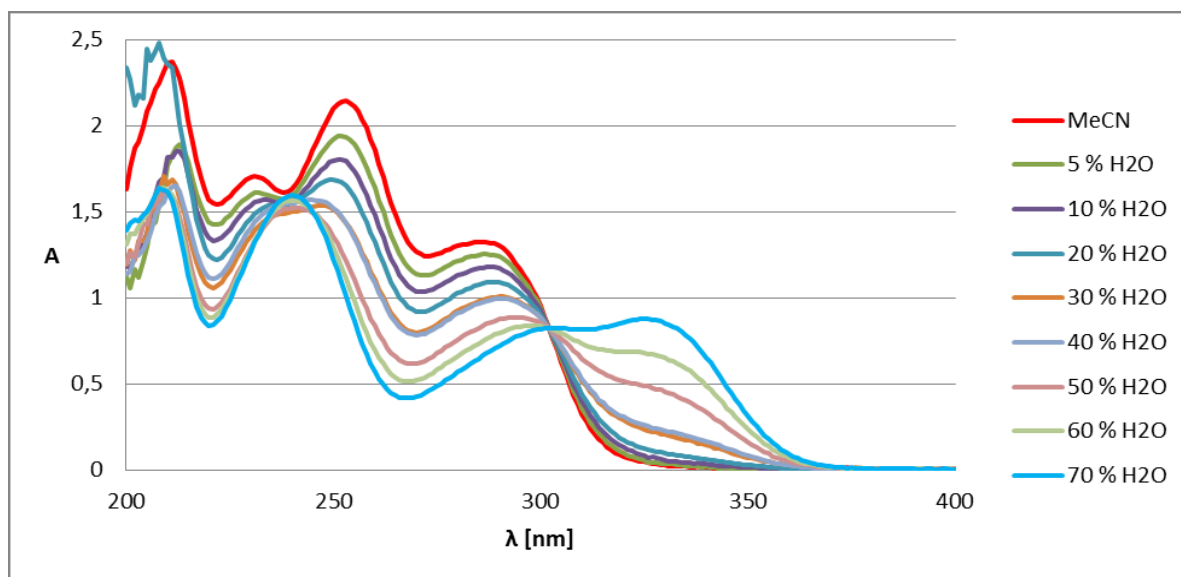
Sloučenina (koden)	v poloze 4 je:	H je na	vzdálenost N-H-O (Å)	úhel na H (°)	torzní úhel ramene (°)
L2	- CHO	O	2.622	152.4	41.2
L1	- CHO	O	2.605	150.4	35.1
WERSAN	- NO ₂	není H	2.590	není H	36.0
L3	- NO ₂	O	2.587	154.6	35.8
RESNIM	- CN	O	2.644	134.9	37.6
WIKKIK	- t-Bu	O	2.662	148.8	41.2
[Pd ₂ L1(Cl) ₄] \cdot 3MeCN	- CHO	N	2.903	122.7	65.9
K3	- CHO	N	2.790	123.4	66.5

UV-VIS spektra

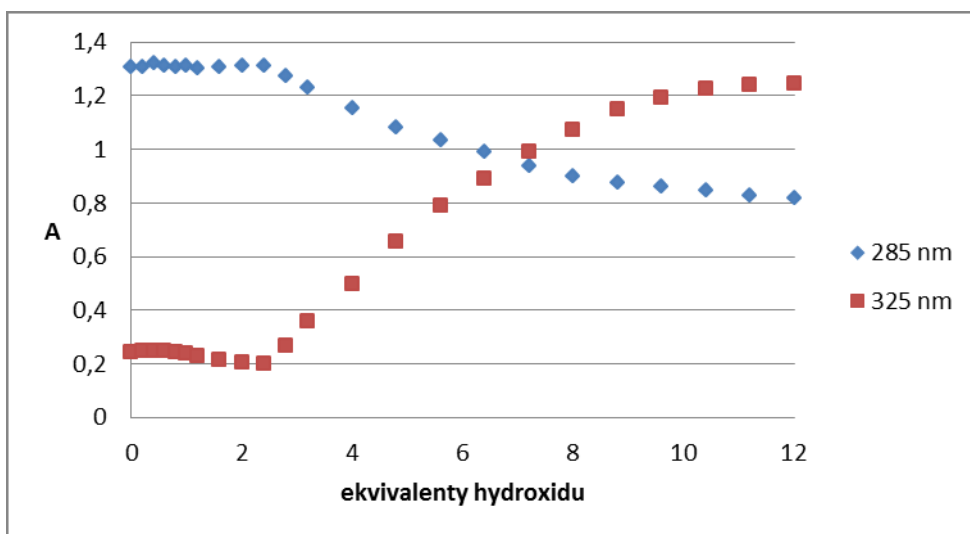
Obr. 7.1: Absorpční spektra ligandů L1 a L2 s přidavky dipea. K interakci s ligandy nedochází, změna absorpce v oblasti 200 až 250 nm je dána pouze absorpcí dipea.



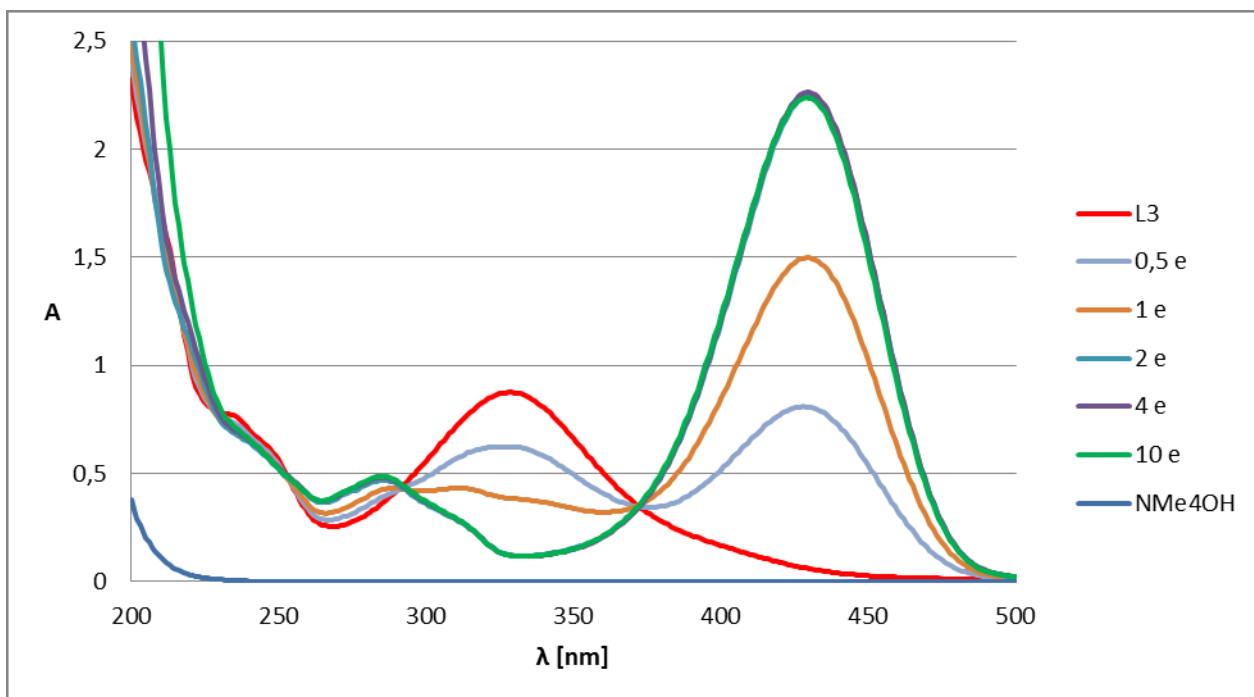
Obr. 7.2: Absorpční spektra ligandu L2 v různých poměrech H_2O a MeCN. Se zvyšujícím se podílem vody se nejširší pás posunuje od 287 k 327 nm. Nejvyšší pás, s maximem odpovídajícím 253 nm, a pás odpovídající 231 nm „mizí a slévají se“ do jediného pásu s maximem odpovídajícím 240 nm.



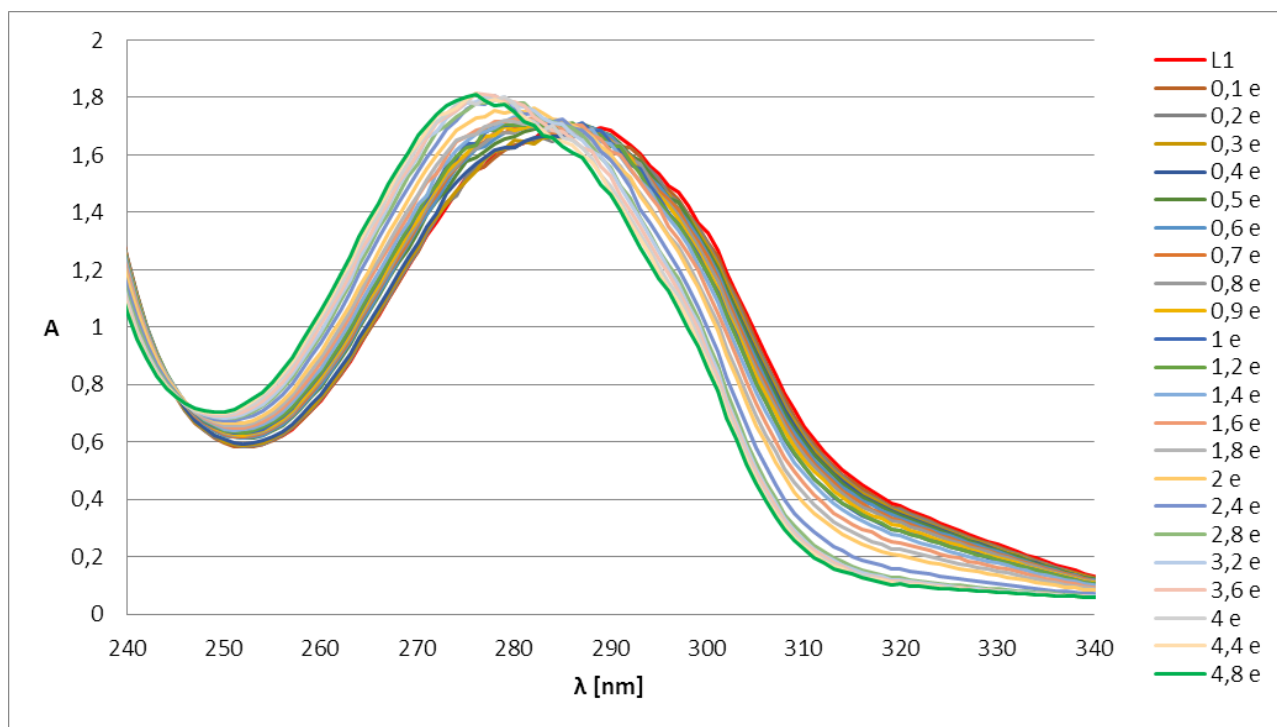
Obr. 7.3: Titrace L1 $[Me_4N]OH$ – závislost absorbance na přidavcích hydroxidu pro vlnové délky 285 a 325 nm. Ke změně dochází až po přidavku přibližně 2,4 e hydroxidu.



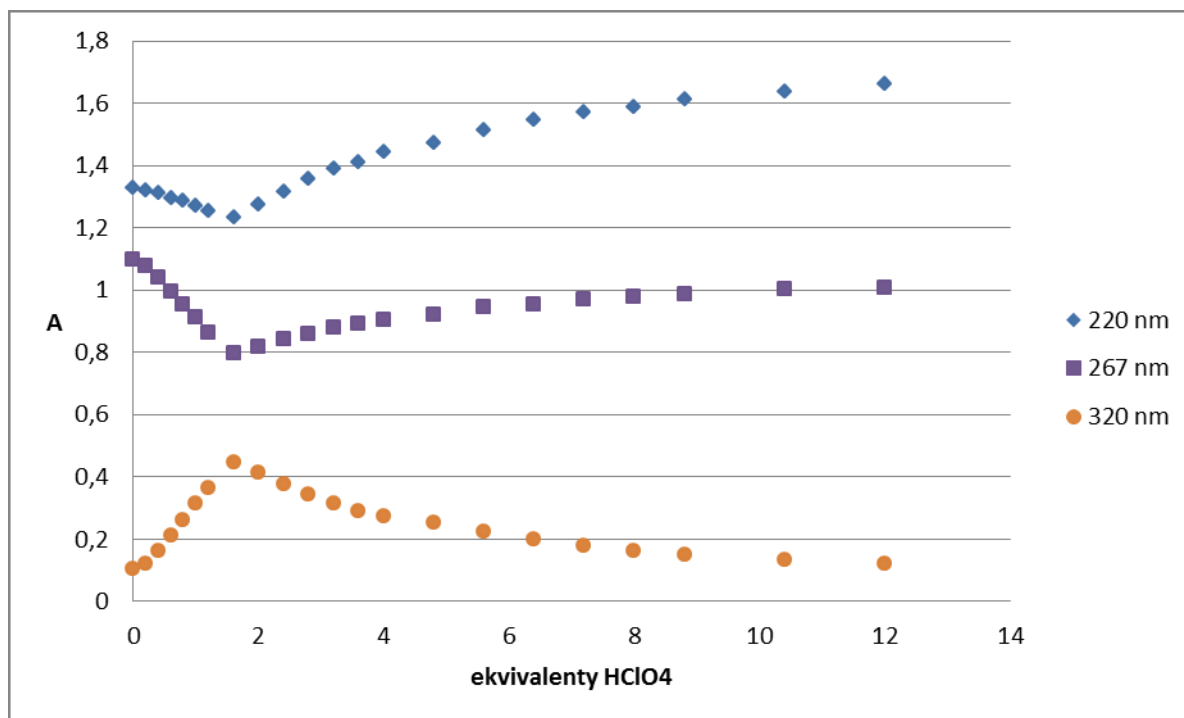
Obr. 7.4: Absorpční spektra ligandu L3 s přidavky $[Me_4N]OH$. Maxima absorpčních pásů se posouvají od 235 a 330 nm k 286 a 430 nm. Isobestické body se nacházejí u 253, 292 a 372 nm. Po přidavku 2 a více e se již spektra nemění.



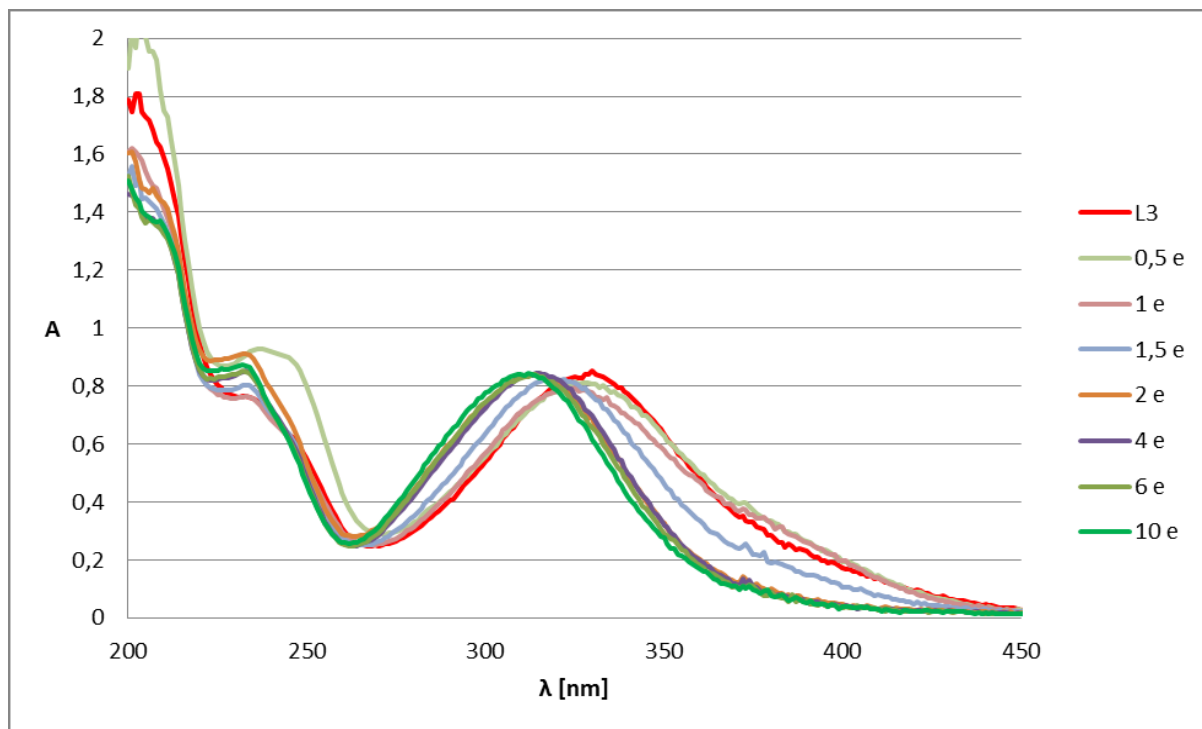
Obr. 7.5: Absorpční spektra podrobnější titrace ligandu L1 kys. chloristou v oblasti 240 až 340 nm. Maximum sledovaného pásu se posouvá od 288 do 276 nm.



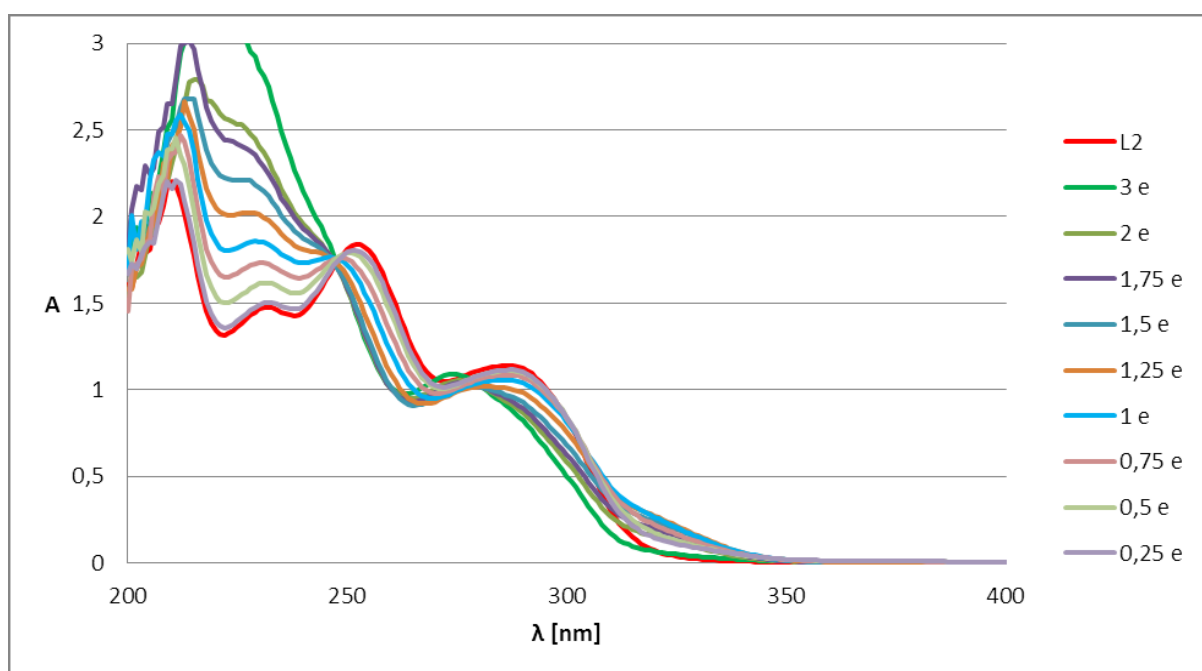
Obr. 7.6: Titrace L2 kys. chloristou – závislost absorbance na přidavcích kyseliny pro vlnové délky 220, 267 a 320 nm. Při 1,6 e kyseliny dochází k nápadné změně.



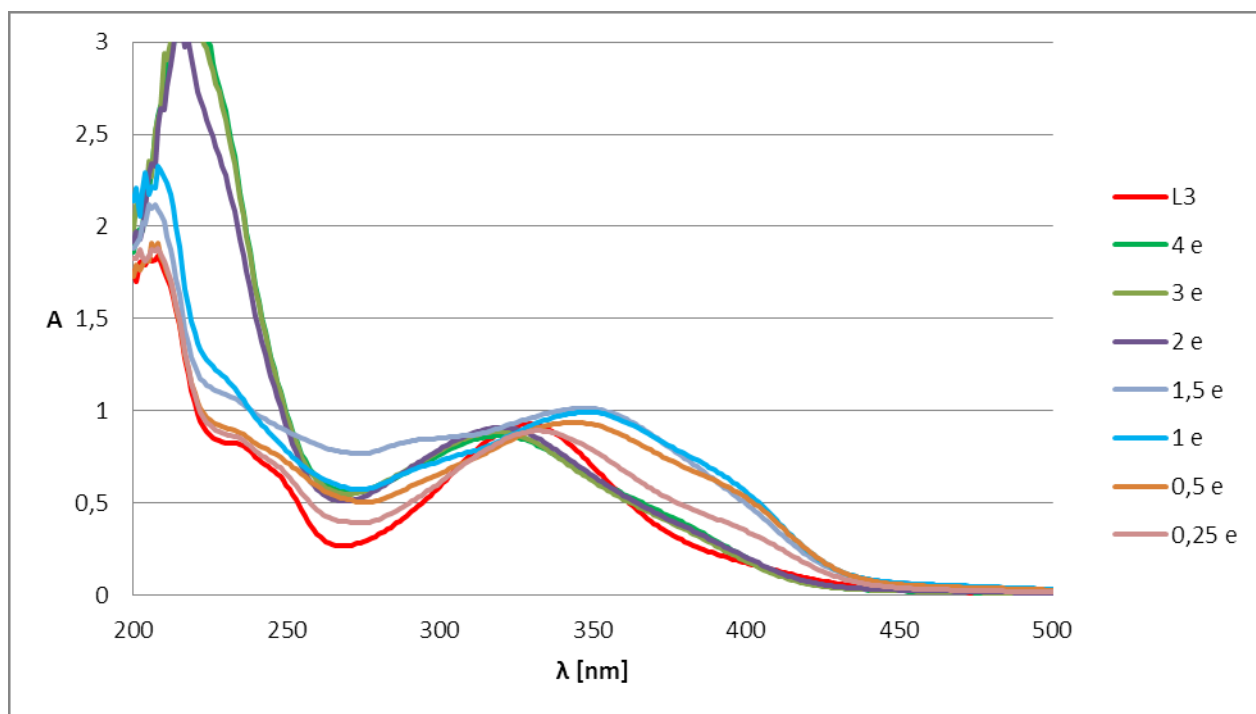
Obr. 7.7: Absorpční spektra ligandu L3 s přidavky kyseliny chloristé. Maximum sledovaného pásu se posouvá od 330 k 312 nm. Po přidavku 2 a více ekvivalentů kyseliny se již spektra nemění. „Rozmazané“ isosbestické body naznačují přítomnost více než jedné protonizované částice.



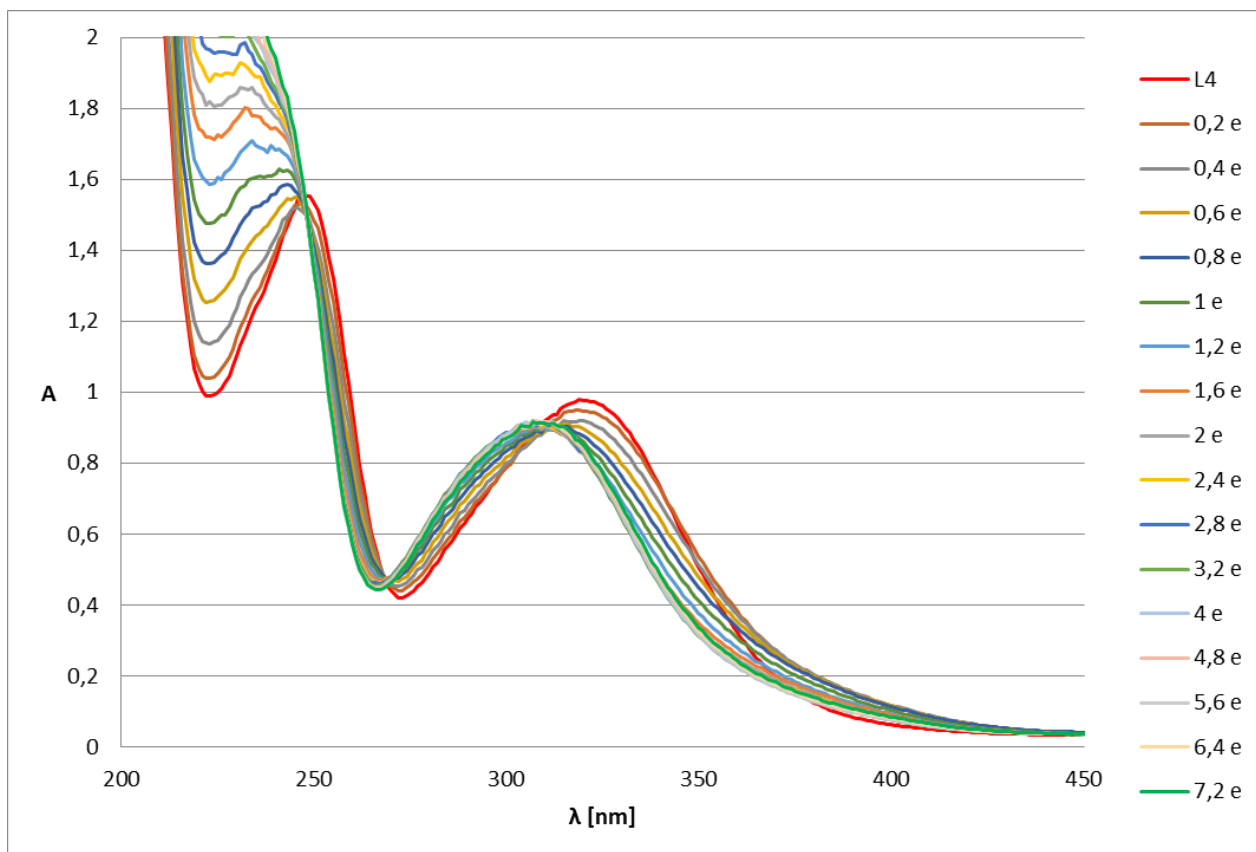
Obr. 7.8: Absorpční spektra ligandu L2 s přidavky chloristanu měďnatého. Při přidavku 1 e zůstává maximum sledovaného pásu u 288, ale vzroste absorbance v oblasti kolem 320 nm. Ta s dalšími přidavky opět klesne a sledovaný pás se posune k 276 nm.



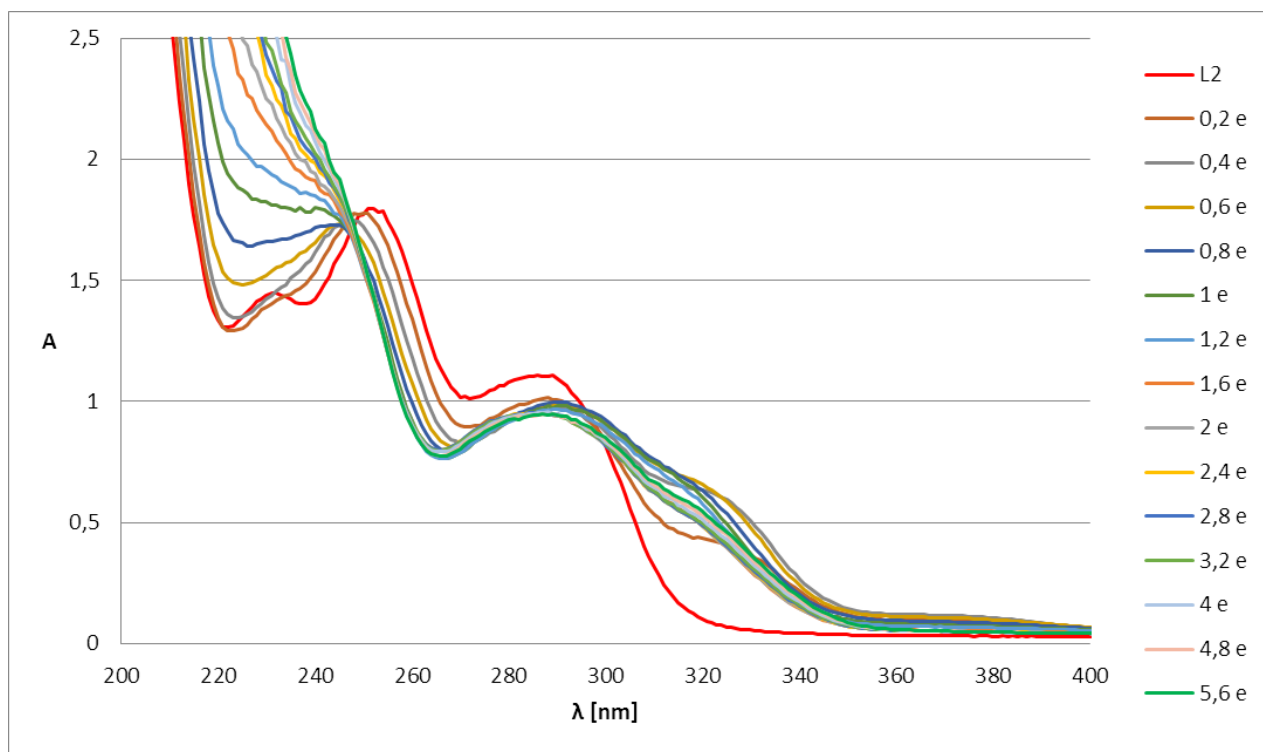
Obr. 7.9: Absorpční spektra ligandu L3 s přidavky chloristanu měďnatého. Při přidavku 1 e se maximum sledovaného pásu posune od 329 nm k 349 s raménkem u 395 nm, a poté zpět k 320 nm.



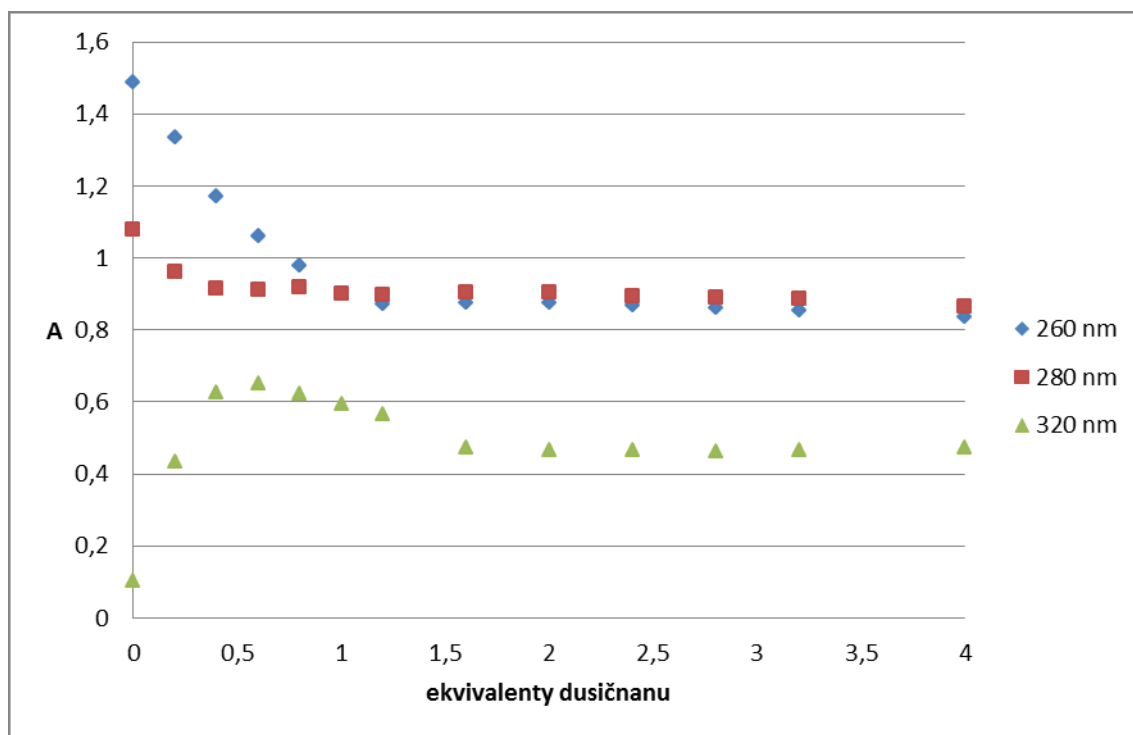
Obr. 7.10: Absorpční spektra ligandu L4 s přidavky chloristanu měďnatého. Sledovaný pás se posunuje od 321 k 309 nm. Absorbance v oblasti okolo 370 nm je nejvyšší při 0,4 e.



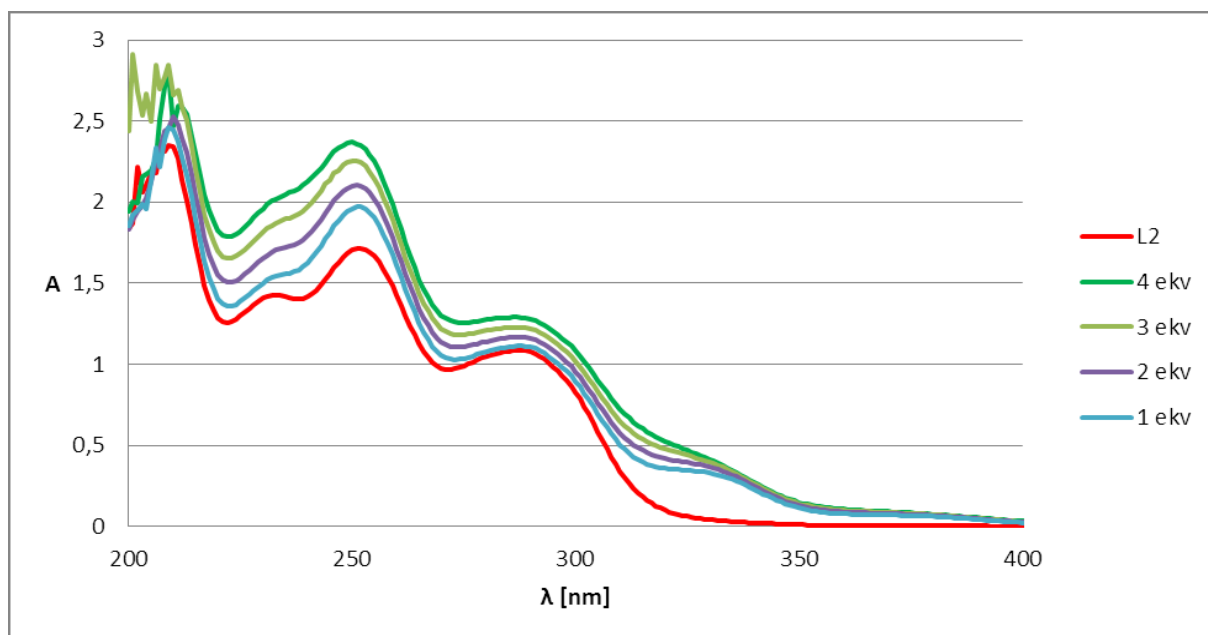
Obr. 7.11: Absorpční spektra ligandu L2 s přidavky dusičnanu měďnatého. Maximum pozorovaného pásu zůstává u 288, formuje se raménko u 318 nm.



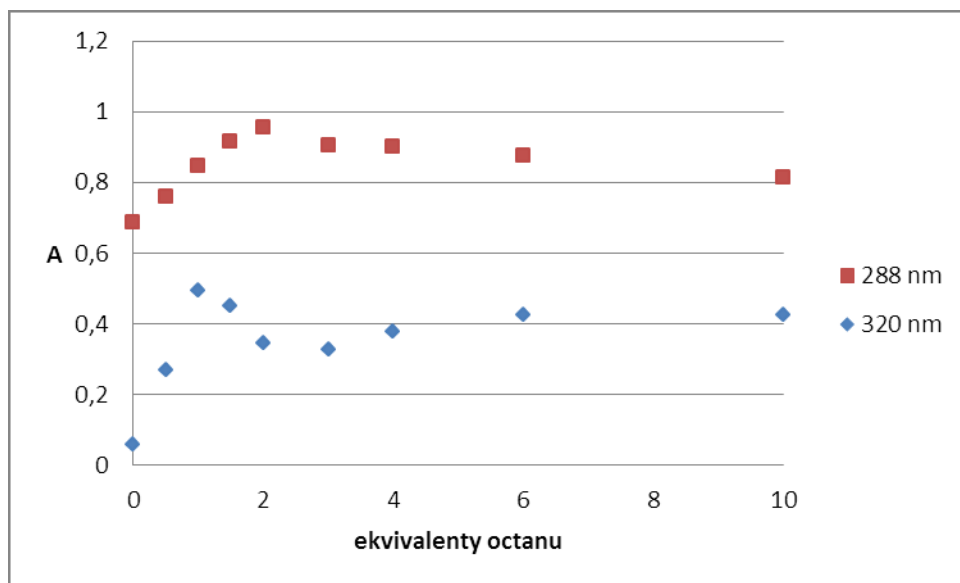
Obr. 7.12: Titrace L2 dusičnanem měďnatým – závislost absorbance na přidavcích dusičnanu pro vlnové délky 260, 280 a 320 nm. Nápadnou změnu pozorujeme přibližně u 0,6 ekvivalentu. Po přidavku 2 a více ekvivalentů se již spektra prakticky nemění.



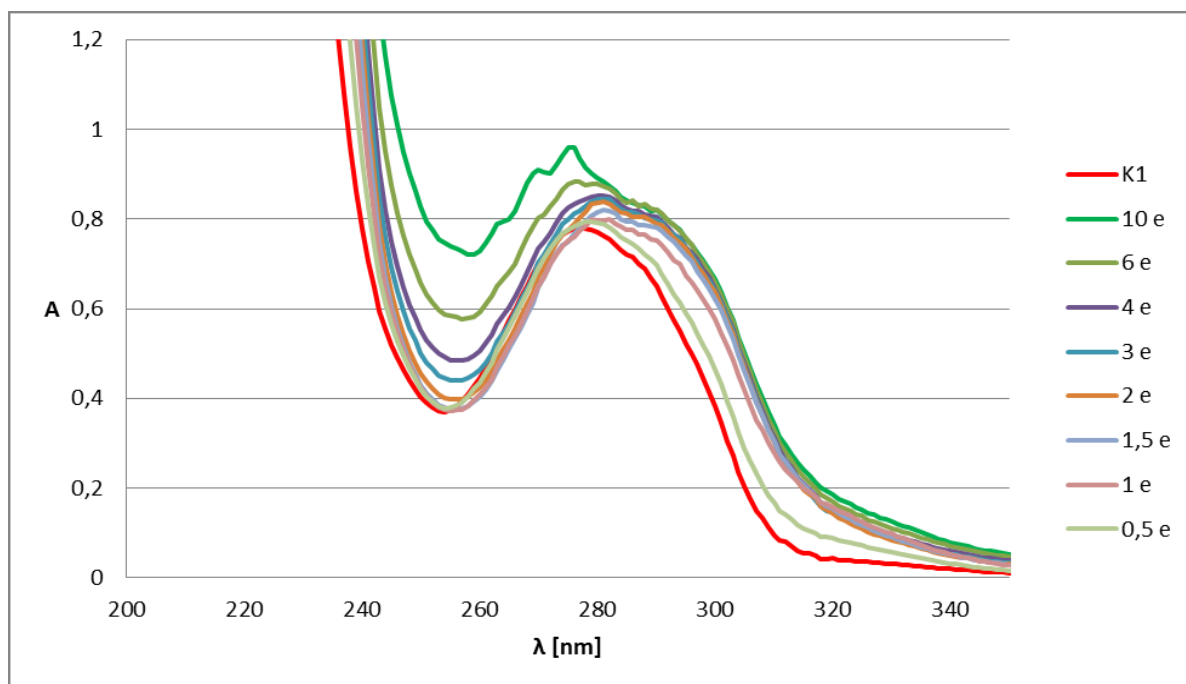
Obr. 7.13: Absorpční spektra ligandu L2 s přidavky octanu měďnatého. Absorbční maxima se podobně jako u titrace L1 takřka nemění, avšak formuje se raménko u 330 nm.



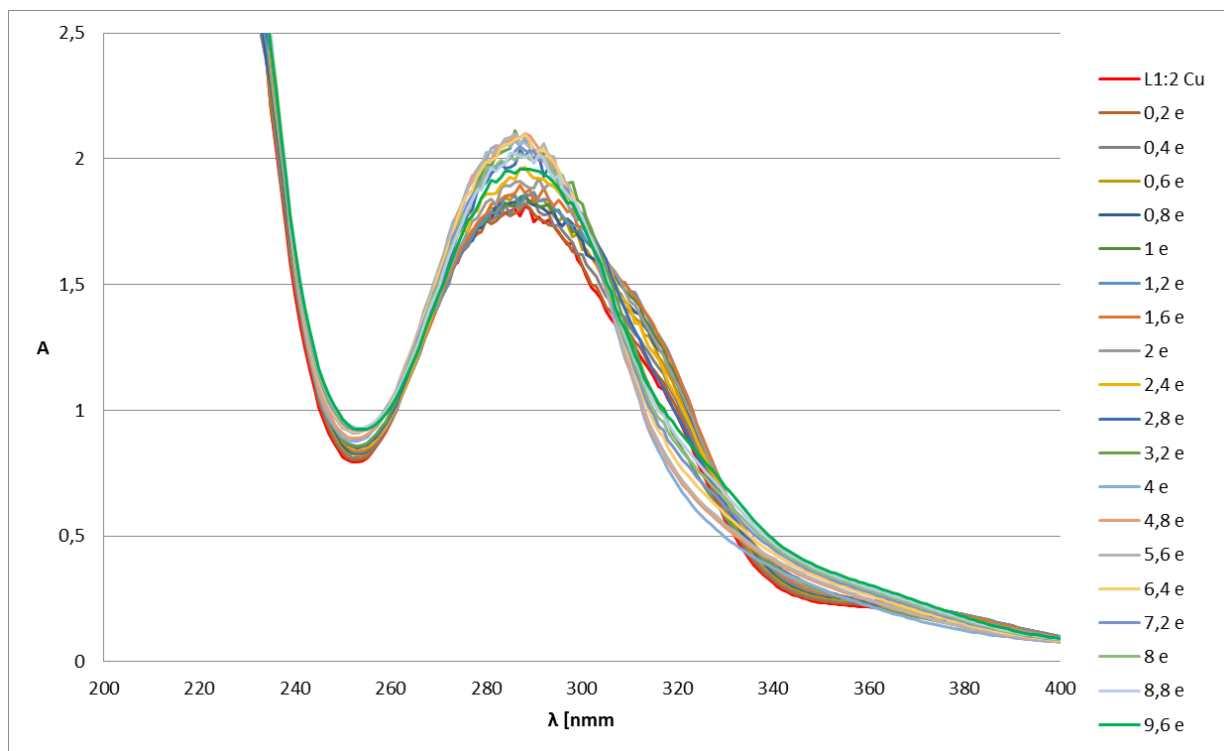
Obr. 7.14: Titrace komplexu K1 octanem tetramethylamonným. Změny pozorujeme u přidavku 1 i 2 ekvivalentů octanu.



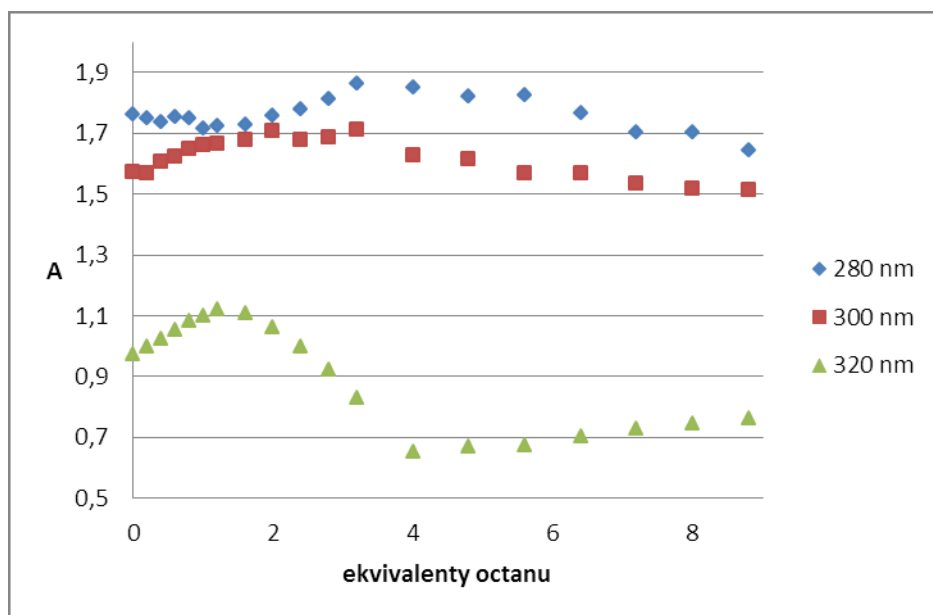
Obr. 7.15: Absorpční spektra komplexu K1 s přidavky benzoanu tetramethylamonného. Maximum sledovaného pásu se posunuje vpravo od 277 ke 282 s raménkem u 290.



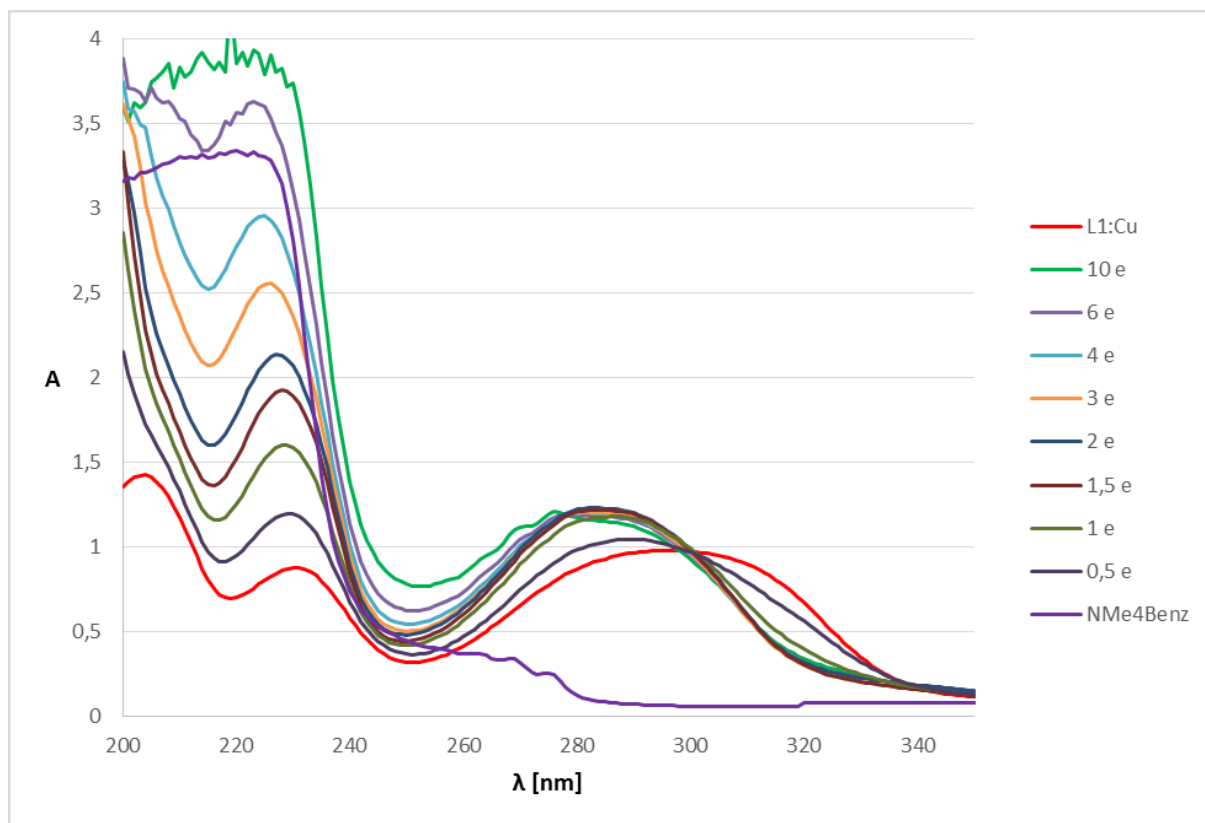
Obr 7.16: Absorpční spektra ligandu L1 s $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ v poměru 1:2 s přidavky octanu tetramethylamonného. Maximum sledovaného pásu zůstává přibližně u 288 nm, zaniká však raménko u 310 nm a naopak se zvyšuje absorbance u 335 až 370 nm.



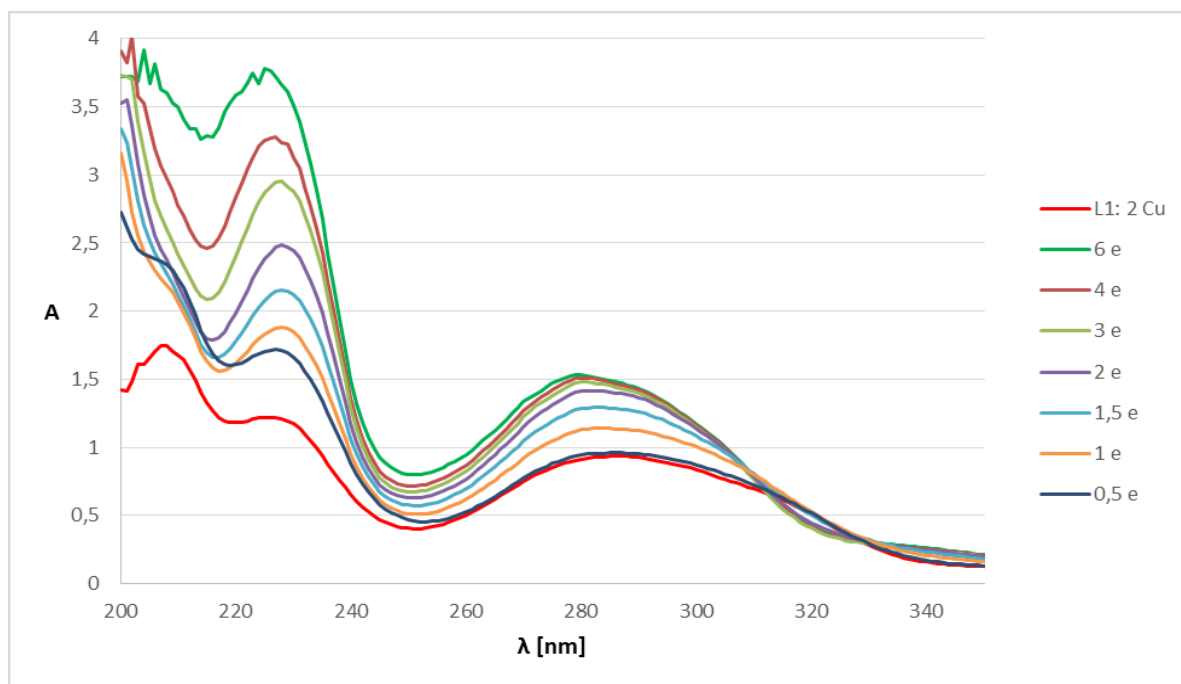
Obr. 7.17: Průřezy absorpčními spektry ligandu L1 s $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ v poměru 1:2 s přidavky octanu tetramethylamonného. Změny chování spekter u přibližně 1,2 a 4 ekvivalentu nasvědčují složitým rovnováhám.



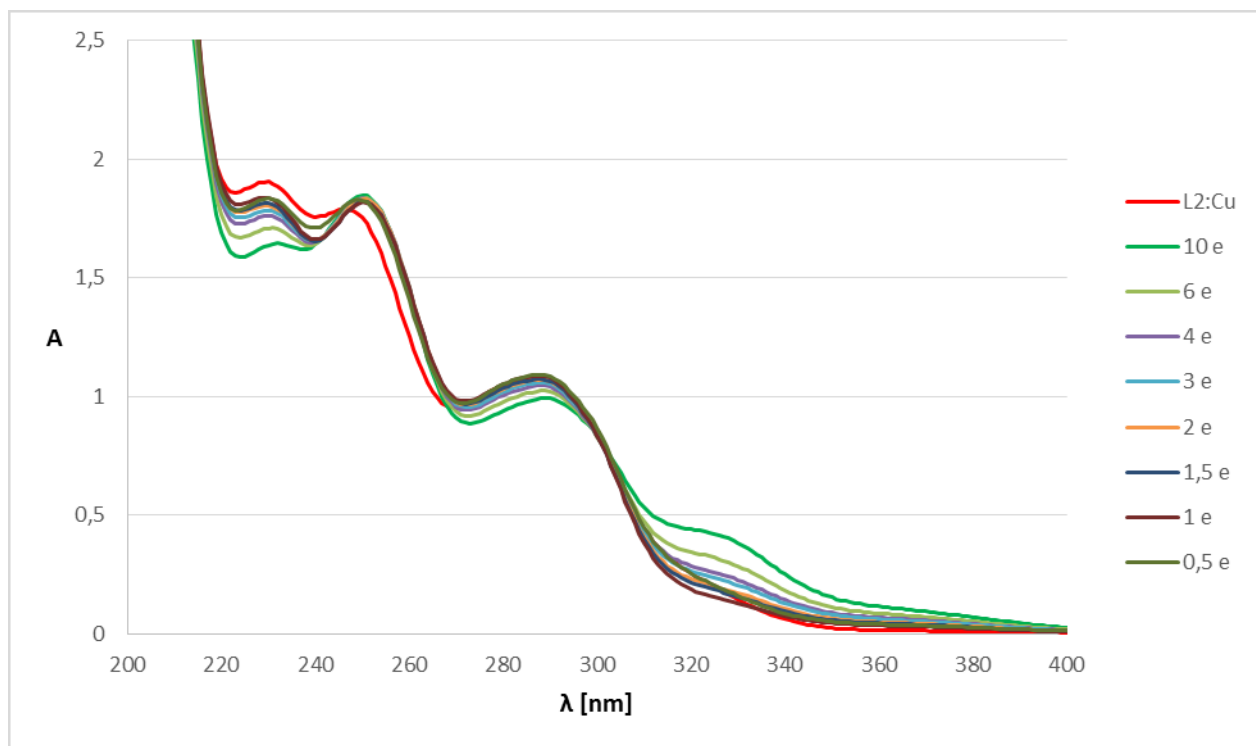
Obr. 7.18: Absorpční spektra ligandu L1 s $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ v poměru 1:1 s přidavky benzoanu tetramethylamonného. Maximum sledovaného pásu se posouvá z 299 ke 283 nm.



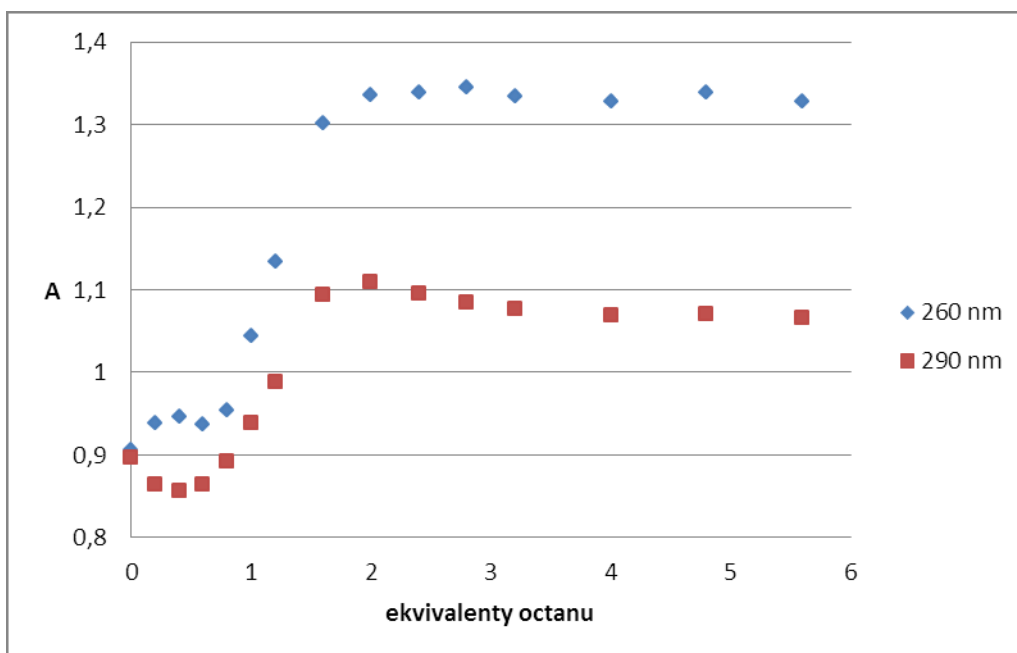
Obr. 7.19: Absorpční spektra ligandu L1 s $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ v poměru 1:2 s přidavky benzoanu tetramethylamonného. Maximum sledovaného pásu se posouvá z 288 ke 279 nm.



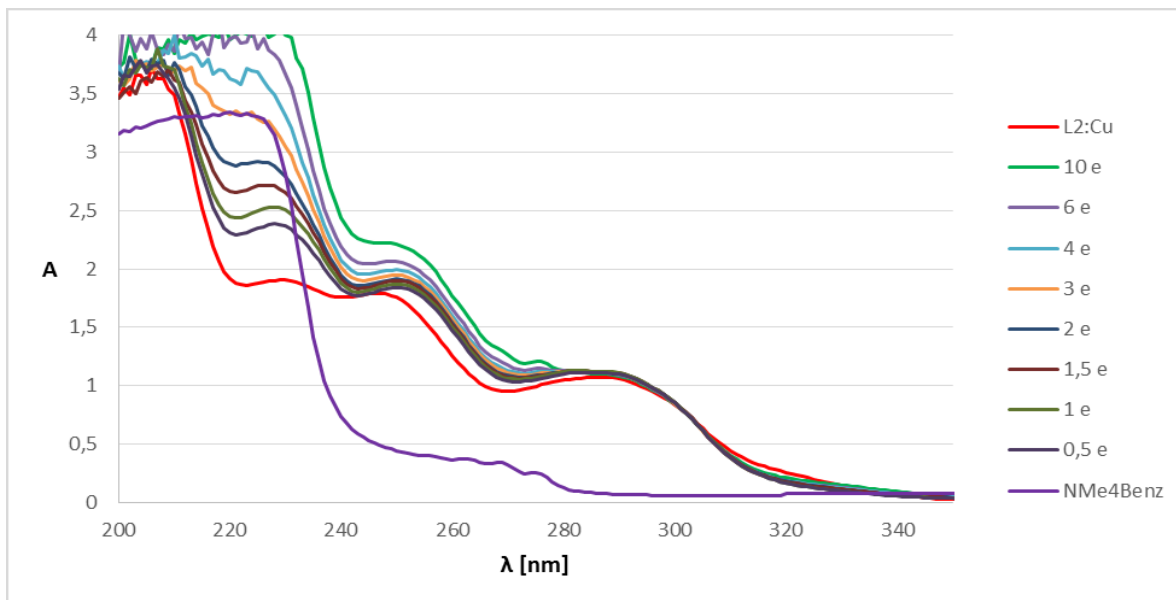
Obr. 7.20: Absorpční spektra ligandu L2 s $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ v poměru 1:1 s přidavky octanu tetramethylamonného. Sledovaný pás u 290 se takřka nemění, avšak roste absorbance u 325 nm.



Obr. 7.21: Průřez absorpčními spektry ligandu L2 s $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ v poměru 1:2 s přidavky octanu tetramethylamonného, které nasvědčují vzniku částice $\text{L2} - \text{Cu(II)} - \text{octan} = 1 : 2 : 2$.



Obr. 7.22: Absorpční spektra ligandu L2 s $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ v poměru 1:1 s přidavky benzoanu tetramethylamonného. Sledovaný pás u 290 nm se prakticky nemění, klesá absorbance u 320 nm.



Obr. 7.23: Absorpční spektra ligandu L2 s $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ v poměru 1:2 s přidavky benzoanu tetramethylamonného. Sledovaný pás se posouvá od 276 k 281 nm s raménkem u 289 nm.

